

KLORHYDRINERNAS ALKALISKA SÖNDERDELNING

AF

L. SMITH,

FIL. LIC., Mm.

AKADEMISK AFHANDLING

SOM MED VEDERBÖRLIGT TILLSTÅND FÖR VINNANDE AF FILOSOFISK DOKTORSGRAD

TILL OFFENTLIG GRANSKNING FRAMSTÄLLES Å KEMISKA INSTITUTIONEN

LÖRDAGEN DEN 31 OKTOBER 1914 KL. 10 F. M.

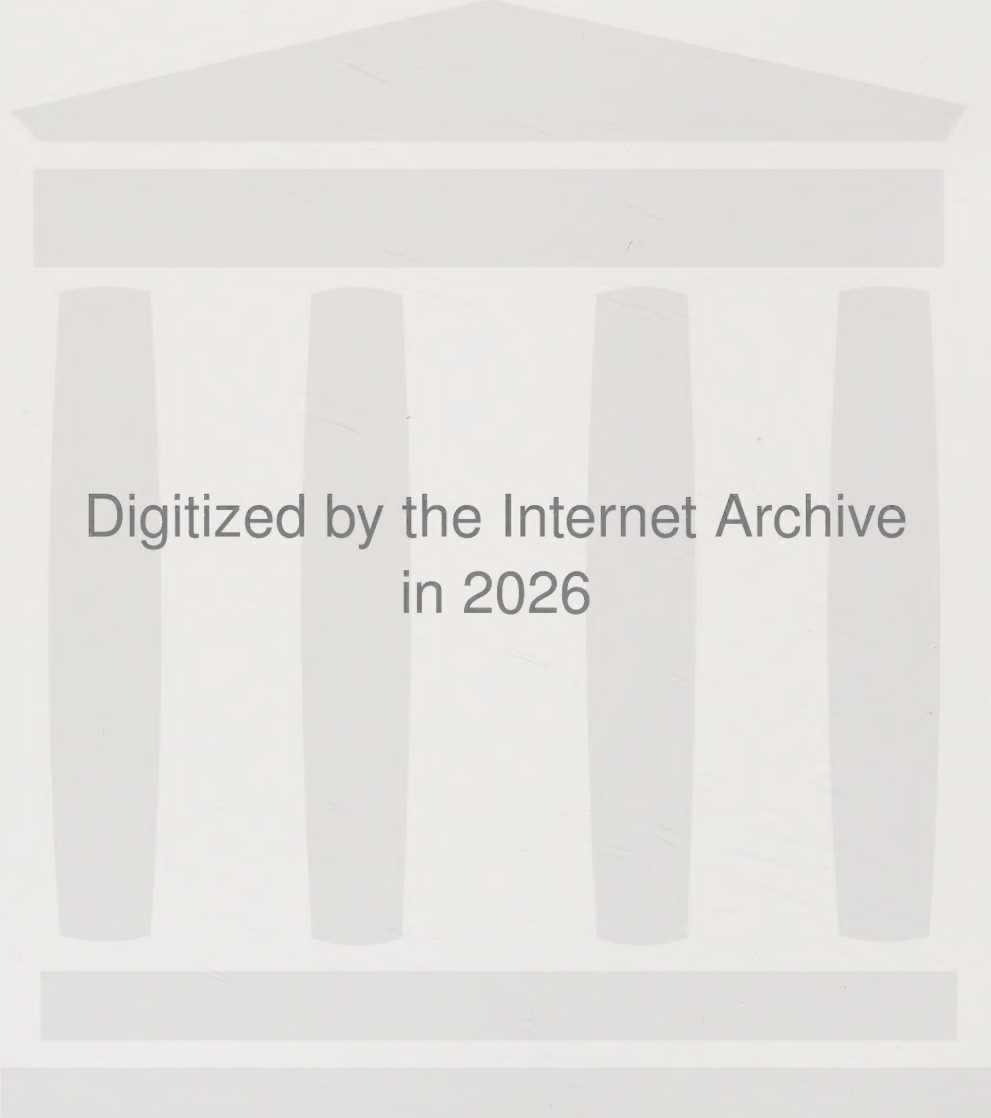


LUND

C. W. K. GLEERUP

LEIPZIG

OTTO HARRASSOWITZ



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553402_0030

LUNDS UNIVERSITETS ÅRSSKRIFT. N. F. Afd. 2. Bd 11. Nr 2.
KONGL. FYSIOGRAFISKA SÄLLSKAPETS HANDLINGAR N. F. Bd 26. Nr 2.

KLORHYDRINERNAS ALKALISKA SÖNDERDELNING

AF

L. SMITH



LUND
C. W. K. GLEERUP

LEIPZIG
OTTO HARRASSOWITZ

Föredragen i K. Fysiografiska Sällskapet den 14 oktober 1914.

LUND 1914

HÅKAN OHLSSONS BOKTRYCKERI

Föreliggande arbete påbörjades i slutet af år 1911, då förf. å härvarande med kem. institution i anslutning till Docent B. Holmbergs undersökningar öfver »Kationkatalys» tog upp studiet af reaktionen mellan alkali och klorhydriner. Som resultat framgick ett i Zeitschr. f. physik. Chemie (**81**, 339—376) offentliggjordt meddelande, hvari visades, att »Kationkatalys» vid denna reaktion endast förekom vid föreningar med fri karboxylgrupp.

Emellertid kunde undersökningen af klorhydrinernas alkaliska sönderdelning härmed ej anses slutbehandlad. Å ena sidan hade nämligen antalet undersökta klorhydrinsyror inskränkts till trenne, och en mera systematisk bearbetning af detta gebit syntes önskvärd, å andra sidan företedde de neutrala klorhydrinernas reaktion med alkali vissa afvikelser från det bimolekylära schemat, hvilka möjligen vore af teoretiskt intresse. Undersökningen togs således åter upp sommaren 1913 med de riktlinjer, som af det sagda framgå. Jämte oförutsedda hinder vid det preparativa arbetet bär väl denna dubbelhet i uppgiften skulden till, att de kationkatalytiska fenomenen ej blifvit bearbetade i så många fall, som planerats, men frågan om reaktionsmekanismen vid de neutrala klorhydrinerna kunde i ett arbete som detta ej ha fått kvarstå i det skick af ofullständig utredning, hvari den i nämnda meddelande hade lämnats. Det har då också fallit sig naturligt att publicera resultatet af denna undersökning tillhoppa med det material, som hopbragts rörande »Kationkatalys».

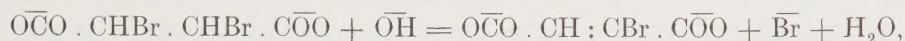
Jag ber här att till Professor LOVÉN få framföra mitt tack för hela den tid, jag haft förmånen att åtnjuta hans undervisning, och skall då särskildt betona den vänlighet och det personliga tillmötesgående, han alltid visat mig, samt det intresse, han ådagalagt för mitt nu afslutade arbete, ett intresse, som tagit sig uttryck både i råd och dåd.

Docenten B. HOLMBERG, förste upphofsman till detta arbete, på en gång lärare och vän, vill jag härmed betyga min stora tacksamhet.

Tacksamt erinrar sig också förf. de många råd och anvisningar, som från Laborator L. RAMBERG's sida kommit honom till del.

I. Inledning.

Vid en kinetisk undersökning af reaktionen mellan salter af racemdibrombärnstenssyra och alkali, en reaktion, som i öfverensstämmelse med den elektrolytiska dissociationsteorien formuleras:



fann B. HOLMBERG ¹ mellan reaktionshastigheten och de vid reaktionen närvarande metalljonerna ett samband, som, för så vidt ofvanstående formel rätt återger reaktionsförloppet, ej var att vänta. Både metalljonernas natur och koncentration voro härvid af betydelse, och Holmberg kunde uttrycka deras inflytande på den binolekylära hastighetskoefficienten (C) med följande empiriska formel:

$$C = C_M \cdot [M]^d.$$

Här är [M] metalljonkoncentrationen, C_M och d äro konstanter. Den förra var för hvarje metall en karaktäristisk storhet (störst för Ca och minst för Na), medan den senare befanns vara $\frac{1}{3}$ för de undersökta baserna: kalk, baryt, kali och natron. Neutralsalters verkan var blott beroende af metalljonkoncentrationen — på angifvet sätt. Liknande förhållanden voro (enligt samma arbete) rådande vid racemdiklorbärnstenssyrans alkaliska sönderdelning.

Från den elektrolytiska dissociationsteoriens ståndpunkt tedde sig detta metalljonernas inflytande vid första påseendet svårförklarligt. Vid ifrågakommande koncentrationer plägar man anse både baser och salter för i det allra närmaste fullständigt dissocierade och var sedan länge van att i vattenlösning anse blott hydroxyljonen som bärare af de specifika alkaliska egenskaperna. Vidare hade genom undersökningar af L. TH. REICHER ², W. OSTWALD ³, S. BUGARSZKY ⁴ öfver estersaponifikation och af P. HENRY ⁵ öfver förtvålning af valerolakton med olika baser fastställts, att förtvålningshastigheten var densamma för alla baser och alltså äfven den en verkan

¹ »Über Kationkatalyse Mitteilung I», Zeitschr. physik. Chem. **79**, 147 (1912).

² Lieb. Annal. **228**, 257 (1885).

³ J. prakt. Chem. [2] **35**, 112 (1887).

⁴ Zeitschr. physik. Chem. **8**, 398 (1891).

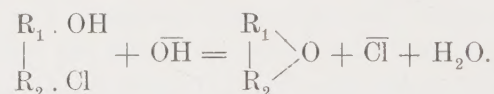
⁵ D:o **10**, 96 (1892).

af hydroxyljonen. Förhållandena vid dihalogenbärnstenssyroras alkaliska sönderdelning voro således af ett teoretiskt intresse, som gaf fullt berättigande åt de arbeten öfver »Kationkatalys», som blefvo en följd af nämnda första arbete och för hvilka i det följande kort skall redogöras. Hufvudvikten lägges härvid på det för ifrågavarande arbete mest betydelsefulla.

Formellt kunde basernas stegrade effekt vid ökad metalljonkoncentration uppfattas som ett rent katalytiskt fenomen. Jag anför ur inledningen till ofvan citerade skrift HOLMBERGS eget yttrande härom: »Hier liegt also ein Fall von Katalyse vor, welcher sich entschieden von der Wasserstoffionkatalyse entscheidet, denn bei dieser Art Katalyse sind ja gewöhnlich die Geschwindigkeitskonstanten der Konzentration des Wasserstoffs direkt proportional. Auch von der »Neutralsalzwirkung« unterscheidet sich das neue Phänomen erheblich, indem Anionen praktisch ohne Einfluss sind, und auch weil die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante ganz andern Gesetzen folgt, als bei der meist kleinen Einwirkung von Neutralsalzen auf die Geschwindigkeiten chemischer Reaktionen der Fall ist». Samtidigt säger författaren ¹ sig ej vilja ingå på några teoretiska spekulationer öfver fenomenet, innan försök, som igångsatts i hans laboratorium och som ådagalagt, att liknande fenomen uppträda vid många andra halogensubstituerade syror, blifvit någorlunda afslutade. Det vill alltså synas ², som om författaren här blott på formella grunder och af praktikabilitetsskäl tillsvidare påsatte företeelsen den katalytiska etiketten.

De nyss omtalta försöken — utom Holmbergs egna dels HJ. JOHANSSONS undersökningar af: »Reaktionsgeschwindigkeiten bei Einwirkung verschiedener Basen auf halogensubstituierte Säuren» ³ (Mitteil. I), dels mina egna öfver: »Die alkalische Zersetzung der Chlorhydrine» ⁴, — ställdes i hvarje fall på rent empirisk grundval. Det gällde att å ena sidan fastställa, i hvilka fall katalysen uppträdde, å andra sidan att studera den uppställda empiriska funktionens giltighet och räckvidd.

Medan i de förra af de nämnda arbetena de undersökta reaktionerna voro halogensubstituerade syroras öfverföring i omättade syror och oxisyror, representerade alkaliernas inverkan på klorhydriner en tredje reaktionstyp, bildning af inretrar under ringslutning enligt formeln:



Gemensamt med föregående reaktioner var åter, att här under inverkan af alkalit en halogenatom utträdde ur molekylen och öfvergick i jontillståndet. Då föregående undersökningar öfver »Kationkatalys» endast hade omfattat syror, låg nu den frågan nära till hands: Försvinner katalysfenomenet samtidigt med, att molekylen beröfvas sin karboxylgrupp, eller är i något fall vid inverkan af alkalier på

¹ Zeitschr. physik. Chem. **79**, 167 (1912).

² Se ock samme förf. Zeitschr. physik. Chem. **84**, 470 (1913).

³ Zeitschr. physik. Chem. **79**, 621 (1912).

⁴ Dito: **81**, 339—376 (1912).

en indifferent substans effekten beroende af dessas natur? Vid estersaponifikationen var ju visserligen fastställt, att alla baser hade samma effekt (se ofvan sid. 5), men man fick ju därför ej utan vidare draga den slutsatsen, att samma förhållanden voro rådande vid reaktioner af ofvan nämnda slag. I hvarje fall var ett experimentellt bevis härför nödvändigt. Det kunde också tänkas, att neutrala föreningar allt efter sin konstitution företedde olikheter i sin alkaliska sönderdelning.

Vid klorhydrinerna, af hvilka ett stort antal voro kända med tillräcklig vattenlöslighet för ifrågavarande ändamål, kunde en undersökning angående dessa spörsmål lämpligen företagas.

Större delen af det experimentella material, som publicerades i »Die alkalische Zersetzung der Chlorhydrine», är här nedan återgifvet, följaktligen också de allmänna resultat, till hvilka undersökningen ledde. Emellertid vill jag här ur inledningen till sagda skrift separat anföra följande uttalande, hvilket kanske kan underlätta förståelsen af föreliggande arbetes tillkomst i dess nuvarande skick.

»Ich teile hier die bisher gewonnenen Resultate mit, bemerkend, dass der erste Teil dieser Arbeit, die Zersetzung der neutralen Chlorhydrine, hier etwas summarisch behandelt ist, was seinen Grund in der Natur der anfänglich aufgestellten Aufgabe der Untersuchung hat. Es galt nämlich teils zu konstatieren, bei welchen von diesen Verbindungen Phänomene von der erwähnten Art auftreten, teils wenn möglich die gegebene »Katalysegleichung» auf ihre Gültigkeit zu prüfen. Die bei den erstgenannten Chlorhydrinen auftretenden Eigentümlichkeiten fielen aber ganz ausser dem Bereiche dieser Aufgabe, sind aber an sich einer eingehendern Untersuchung wohl wert.

Betreffs des Resultats dieser Untersuchung lässt sich im allgemeinen folgendes sagen: Es besteht ein scharfer Unterschied im Verhalten der neutralen und der sauren Chlorhydrine gegen Alkalien. Bei jenen übt die Verschiedenheit der Alkalien keine besondere Wirkung aus, und Neutralsalzen, wenn in nicht zu grossen Mengen zugesetzt, sind von keinem oder nur geringem Einfluss, also Verhältnisse, die an die Hydrolyse der neutralen Ester nach L. Reicher und andern Forschern erinnern. Dagegen scheint hier — wie unten näher erörtert werden soll — der Verlauf der Reaktion nicht nach dem geforderten bimolekularen Schema vor sich zu gehen. Bei den Chlorhydrinen, welche gleichzeitig Säuren sind, tritt die Metallionkatalyse dagegen zutage, und zwar bei konstitutiv verschiedenen Säuren in sehr verschiedenem Grade. *Die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Natur der anwesenden Metallions scheint bei zweibasischen Säuren noch ausgeprägter zu sein als bei einbasischen, und sie ist auch mehr hervortretend bei einer Säure mit dem Halogen in β -Stellung als bei einer solchen, wo das Chloratom sich i α -Stellung befindet.*

Der scharf ausgeprägte Unterschied, welcher hier hervortritt, einerseits wenn ein elektrisch neutrales Molekül und anderseits, wenn ein negativ geladenes Ion mit dem Hydroxyl reagiert, erinnert an gleichartige Verhältnisse, die JUL. MEYER (Zeitschr. phys. Chemie **67**, 257 (1909)) bei der Hydrolyse von Estern zweibasischer Säuren gefunden hat. Gemäss einer von ihm aufgestellten Theorie, nach welcher

die Reaktion durch Zusammenstöße zwischen den Estergruppen selbst und den Wasserstoffionen bei saurer, den Hydroxylionen bei alkalischer Verseifung eingeleitet wird, war es zu erwarten, dass das Verhältniss $k_1 : k_2$ (die Geschwindigkeitskonstanten für den Austritt der ersten, bezw. der zweiten Estergruppe) gleich 2 : 1 sein sollte. Während dies auch in den Versuchen über saure Verseifung der Fall war, fand er bei der alkalischen, z. B. bei den Malonsäureestern, $k_1 : k_2$ gleich 100 : 1. Ich führe hier eine von ihm in diesem Zusammenhange gemachte Erwägung an, die auch hier Anwendung finden kann: »Ob und wo auch immer im Halbestermolekül die elektrische Ladung lokalisiert ist, auf jeden Fall wird sich um das Molekül ein elektrisches Feld herstellen, welches auf die katalysierenden Ionen einwirkt. Das elektrische Feld des Estersäureanions sucht andere Anionen abzustossen und abzulenken, Kationen aber anzuziehen.» Die in meinen Versuchen nur bei Säuren auftretende Kationkatalyse bildet eine gute Illustration zu diesen Worten. Man sollte demnach allerdings erwarten, dass eine derartige Metallionkatalyse auch bei sauren Estern auftreten sollte, was jedoch nicht der Fall zu sein scheint, in dem MEYER für k_2 bei verschiedenen Konzentrationen denselben Wert fand (vgl. jedoch weiter unten).¹ (De sista orden åsyfta därpå, att i vissa fall hastighetskonstantens variationer med koncentrationen af *en och samma bas* äro nästan omärkliga, medan samtidigt *olika baser* visa betydande olikheter i sin verkan. Se nedan vid kloräpplesyra!)

De undersökningar öfver inverkan af olika alkalier på halogensubstituerade syror saltar, som vidare föreligga, äro: »Über Kationkatalyse», Mitteilung II² och III³, samt »Verseifung von l-Acetyläpfelsäure»⁴ af B. HOLMBERG; vidare »Reaktionsgeschw. bei Einwirk. usw.», Mitteilung II⁵, af HJ. JOHANSSON. Här må också nämnas G. SENTER's och F. BULLE's⁶ undersökningar öfver alkalisk hydrolys af bromacetater samt S. KRAPIWINS⁷ arbeten öfver omsättningen mellan klor- och bromacetater och tiosulfat, hvilka senare skilja sig från alla föregående därigenom, att här hydroxyljonen utbytt mot tiosulfatanionen. Beträffande vidare litteratur (t. ex. omsättningar i andra lösningsmedel än vatten) se t. ex. B. Holmberg Zeitschr. physik. Chem. **84**, sid. 464 och följ.!

De i det föregående nämnda arbetena öfver kationkatalys i alkalisk lösning (Senter's ej upptaget) innehålla tillsammans undersökningar på 15 syror, fördelade på fem olika typer. För att bättre kunna skärskåda resultaten har jag här gjort en sammanställning af syror, exponenterna d (i exponentialformeln) för baryt (d_1) och natron (d_2) samt slutligen af förhållandet (f) mellan reaktionshastigheterna vid inverkan af baryt och natron. Förhållandet har, om exponenten d är lika för båda

¹ L. c. sid. 339—41 och anm. sid. 341.

² Zeitschr. physik. Chem. **80**, 573 (1912).

³ » » » **84**, 451 (1913).

⁴ Berichte **45**, 2997 (1912).

⁵ Zeitschr. physik. Chem. **81**, 573 (1913).

⁶ Journ. of Chem. Soc. **101**, 2528 (1912).

⁷ Centr.bl. 1913 I 603 och 1584.

baserna, satts $= C_{ba} : C_{Na}$, eljest har räknats med de funna hastigheterna i ungefär 0,01-molar lösning.

TABELL 1.

Syra	Autor	d_1	d_2	f
Rac. dibrombärnstenssyra	B. Holmberg ...	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{8}$	3
» diklor- »	»	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{8}$	4
Mesodibrom- »	Hj. Johansson	—	—	c:a 10
» -diklor- »	»	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{8}$	» 6
α - β -dibrompropionsyra	B. Holmberg	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{8}$	$1\frac{1}{2}$
» » -smörsyra	»	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{8}$	$1\frac{1}{2}$
Acetyläpplesyra	»	$\frac{1}{8}$ ¹	$\frac{1}{8}$	4
» -glykolsyra	»	$\frac{1}{7}$	$\frac{1}{7}$	$1\frac{1}{2}$
Brombärnstenssyra	Hj. Johansson	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{8}$	2
Klorättiksyra	»	mycket små		$1\frac{1}{2}$
Brom- »	»	» »		$1\frac{1}{2}$
Kloräpplesyra	L. Smith	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{4}$	3
β -Klormjölksyra	»	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{7}$	$1\frac{1}{2}$
α -Klor- β -fenyloxipropionsyra	»	mycket små		$1\frac{1}{2}$

Försöker man nu att med tillhjälp af denna tabell få fram lagbundenheter, eventuellt något samband mellan de kationkatalytiska fenomenen och syrornas konstitutiva och konfigurativa egenskaper, hvilket — åtminstone kvalitativt — skulle möjliggöra förutsägelser om den relativa storhetsordningen af de olika konstanterna i exponentialformeln, nödgas man erkänna, att inte mycket är att hämta. (Konstanterna C_M äro förstås alltid störst för kalk och minst för de envärda baserna).

Inflytandet af karboxylgruppen ger sig tillkänna däri, att de tvåbasiska syrorna intaga en särställning (jfr ofvan sid. 7, där detta förhållande redan anmärkts): $f \geq 3$ (und. brombärnstenssyra) och $d \geq \frac{1}{8}$ (und. d_2 vid kloräpplesyra). Det konfigurativa inflytandet framgår kanske bäst af en jämförelse mellan de båda paren dihalogenbärnstenssyror: Racemformerna å ena sidan, meso- å den andra (jfr HOLMBERG ²: olikheten mella α - β -dibrompropionsyran och *rac.* dibrombärnstenssyra återföres till inflytandet af såväl stereokemiska som konstitutiva förhållanden). Hvad de enbasiska syrorna beträffar, visa de, som ju är att vänta, större öfverensstämmelse, ju större likheten i konstitution är: så α - β -dibrompropion- och -smörsyran samt klor- och bromättiksyran å ena sidan med nästan identiska tal, och de båda enbasiska klorhydrinsyror å andra med större olikheter i resp. konstanter.

Hvad den *teoretiska* uppfattningen af dessa fenomen beträffar, så har man här stannat vid en förklaring, som ligger nära till hands ³ och förefaller sannolik,

¹ Enl. Holmberg är den empir. formeln (expon.) ej giltig här. (Berichte 45, 3005 (1912)). I hvarje fall ger den ett approxim. mått på fenomenet.

² Zeitschr. physik. Chem. 80, 574 (1912).

³ Jfr ofvan sid. 8 citerade yttrande af Jul. Meyer.

äfven om den ännu ej kan i detalj tillämpas. I Mitteilung III af »Kationkatalyse» ansluter sig HOLMBERG till följande förklaring af katalysen. Den återföres [jfr ock darsammastädes sid. 469 citerade yttranden af G. BREDIG och S. ACREE] till jonförhållandena i lösningen sålunda: de reagerande jonernas elektriska laddningar göra det plausibelt, att reaktionen mellan joner och odissocierade molekyler (vare sig bas- eller saltmolekyler) och mellan dessa senare inbördes trots deras ringa antal kan göra sig gällande bredvid anionernas reaktion sinsemellan, hvilka genom sina negativa elektr. laddningar ömsesidigt repelleras hvarandra och följaktligen komma att reagera relativt långsamt.

Under antagande af massverkningslagens giltighet för saltlösningar härleder Holmberg här med tillhjälp af vissa approximationer en annan formel för kationkatalys af följande utseende:

$$C = P + Q \cdot [M]^{-1},$$

där P och Q äro konstanter och P tillika — vid samma syra — skall vara oberoende af naturen (och koncentrationen) af närvarande kationer. Denna formel har sålunda fördelen dels af vissa teoretiska förutsättningar, dels af en form, som är bekväm och ofta använd. På grund häraf har jag genomfört beräkningarna af mätningarna enligt denna formel, men samtidigt, och af följande skäl, bibehållit den empiriska exponentialformeln: 1) Den lineära formeln uppfyller ej de teoretiska fordringar, som enligt ofvanstående ställdes på den, i det P ej är oberoende af närvarande kations natur; 2) den återger vid större variationer i koncentrationerna ej hastighetskoefficienterna med samma noggrannhet som den empiriska (se kloräpple- och klormjölksyran, där dylika jämförelser äro gjorda), och 3) är exponentialformeln i så måtto bekvämare, att exponenten d i densamma är ett direkt mått på hastighetskoefficienternas variationer med koncentrationen, medan i den lineära dessa återges genom förhållandet Q:P, alltså en ny storhet². (Att värdet af $1/d$ ofta kunde uttryckas med ett helt tal (se ofvan uppräknade arbeten öfver »Kationkatalys»), var naturligtvis en tillfällighet. Här ha alla mätningar omräknats och exakta värdet på d bestämts.)

Något bidrag till »Kationkatalysens» teori afser här föreliggande arbete ej att lämna utöfver det, som den grundligare bearbetningen af ett speciellt gebit alltid lämnar för eller mot vedertagna åsikter. De svårigheter, på hvilka hvarje försök till ett mera allvarligt teoretiserande här bjuder, torde vara tillräckligt demonstrerade genom den nämnda lineära formelns bristande öfverensstämmelse med verkligheten.

Trots att benämningen »Kationkatalys» således numera har mindre berättigande, har jag ej ansett mig behöfva frånga detta ofta så bekväma uttryck, som sam-

¹ Jfr D. SEGALLER, som för org. jodiders reaktion i alkohollösning med natriumfenolat uppställt en analog formel: $K = p + q/c$ (c konc.), Journ. of Chem. Soc. **103**, 1154 (1913).

² Enligt privat meddelande af B. HOLMBERG skall den lineära formeln kunna användas äfven om olika metalljoner samtidigt finnas i lösningen. Här förlorar exponentialformeln sin allmänna giltighet (se B. Holmberg: Zeitschr. phys. Chem. **79**, 161 (1912).

manfattar den formella sidan af saken och kanske ej behöfver allt för mycket stöta vår ännu något hypotetiska uppfattning af realförloppet.

Af ofvan sid. 7 anförda är det utan vidare klart, hvarför jag ansett det önskvärdt att ånyo taga upp frågan om de *neutrala* klorhydrinernas reaktion till behandling: afsikten var att söka komma på spåren orsaken till den afvikelse från det bimolekylära schemat, som yttrade sig i koefficienternas fallande under reaktionens gång. Därjämte ville jag se, om ej smärre olikheter i de olika metalljonernas verkan skulle kunna konstateras vid en fortsatt, noggrannare undersökning, olikheter, som jag — se ofvan sid. 7 — ej hade kunnat taga hänsyn till vid en första behandling. Rent praktiskt sedt var för öfrigt en noggrann bestämning af reaktionshastigheten under olika betingelser försvårad därigenom, att inga »konstanter» erhöles, ur hvilka medelvärdet kunde beräknas.

Då en del af dessa försök med neutrala föreningar utförts under tillsats af neutralsalter, vill jag redan här inledningsvis betona, att jag ingalunda afsett att företaga några studier i »Neutralsaltverkan», utan härmed framför allt sökt utröna, i hvad mån de relativt stora variationer i reaktionskonstanterna, som jag fann vid olika koncentrationer, kunde antagas bero på förändringar i resp. basers dissociation. De tillsatta mängderna af neutralsalter äro ju små, om de jämföras med dem, som eljest användas vid försök öfver »Neutralsaltverkan».

Vid mina fortsatta undersökningar öfver *klorhydrinsyror* har jag inriktat mig på enbasiska syror, hvilkas jonförhållanden i lösning äro minst komplicerade¹ och hvilkas konstitution — genom närvaron af blott *en* karboxylgrupp — erbjuder, så att säga, en större entydighet. Materialet har därför utvidgats med kinetiska studier öfver ytterligare fyra enbasiska syror.

I föreliggande arbete har jag sammanfört innehållet i mitt nämnda meddelande med resultatet af senare undersökningar, hvarvid dock, hvad de neutrala klorhydrinerna angår, en del af de förut publicerade mätningarna af skäl, som nedan anföras, uteslutits och ersatts med nytt material.

Vid en undersökning sådan som denna, omfattande ett tämligen stort material och tangerande å ena sidan ett arbetsområde, som redan delvis är klassiskt — jag syftar på de neutrala klorhydrinernas framställning och isomeriförhållanden —, å andra sidan berörande ett modernt gebit, katalysproblemet, är det ej gärna möjligt att lämna uttömmande litteraturhänvisningar. Jag har måst nöja mig med det viktigaste samt med att hänvisa till af andra författare gjorda sammanställningar af litteratur.

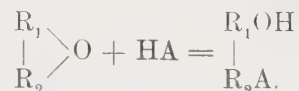
¹ Se t. ex. C. DRUCKER: Das Dissoziationsschema ternärer Elektrolyte, Zeitschr. f. Elektrochem. **19**, 797 (1913).

II. Metodik m. m.

Metodiken, som på några punkter skiljer sig från den vid kinetiska försök vanligen använda, är af HOLMBERG beskrifven i hans första meddelande öfver »Kationkatalyse»¹, och jag anser ej nödvändigt att här *i detalj* återge den.

Föreligger substansen i kristalliseradt tillstånd, kan reaktionen — enligt Holmberg — inledas genom inkastande af ett platinaskepp med densamma i alkalit, eller också, hvilket är *nödvändigt* vid substanser i flytande form, beredes genom afvägning en lösning, som efter att ha pröfvats på sin hållbarhet förvaras i termostaten och af hvilken 10 ccm vid tiden $t = 0$ nedsläppes med en pipett i alkalilösningen. (Vid mina senare undersökningar använde jag härtill en 10-ccms pipett med blott 5 sekunders utloppstid. Det visade sig emellertid, att den — trots den korta utloppstiden — vid direkt utblåsning gaf en noggrannhet af $\pm 0,03$ ccm, hvilket var tillräckligt för ändamålet.) Reaktionen afbrytes genom surgörning meddelst 2 ccm salpetersyra, som antingen införes enligt Holmbergs metod (I reaktionskärlets kork sitter ett till en liten kolf utblåst mindre profrör; detta stötes sönder, hvarigenom den däri förvarade syran momentant öfverföres i reaktionsblandningen) eller också vid långa försökstider direkt inpipetteras. Hvarje försök för sig titreras därpå tillbaka omedelbart och så snabbt som möjligt (tid från surgörningen till neutralisationens fullbordan 1—2 minuter) med alkali.

Genom detta förfaringssätt — användning av salpetersyra vid surgörandet och omedelbar tillbakatitrering — undviker man i allmänhet praktiskt fullständigt ett fel, som eljest ligger nära. De vid sönderdelning af klorhydrinerna bildade oxiderna — glyciderna — addera syror enligt formeln:



Vid hvarje substans, som här undersökts — se nedan —, bestämdes emellertid under förhandenvarande betingelser hastigheten af denna reaktion mellan oxiderna och syror, och kunde jag härvid konstatera, att de fel, som härrörde häraf, i intet fall uppnådde ett märkbart belopp, om än reaktionen stundom försiggick med rätt

¹ Zeitschr. physik. Chem, **79**, 150 (1912).

stor hastighet. Salpetersyra vid surgörningen är ur den synpunkten att föredraga framför saltsyra, att den senare, såsom genom särskilda försök fastställdes, reagerar fortast med ifrågavarande oxider¹. Vid pröfning af dessa oxiders förmåga att addera syror iakttagar man, att reaktionen ofta upphör, när blott en ringa del af de reagerande substanserna är förbrukad. Detta får väl tillskrifvas den omständigheten, att glyciderna, som L. Henry² har iakttagit, i sur lösning snabbt addera vatten under bildning af glykoler.

W. Evans, som också arbetat med reaktionen mellan alkali och klorhydriner³, har följande yttrande om sin metodik: »Die einfachste Methode zur Erforschung des Zustandes der Mischung wäre das Zurücktitrieren der noch vorhandenen Kalilauge mit einer verdünnten Säure. Dieses Verfahren lässt sich aber nicht anwenden, da das Oxyd, welches im Laufe der Reaktion gebildet wird, sich sofort mit Säuren unter Esterbildung vereinigt. Es wurden deshalb die zu untersuchenden Proben der Mischung zur bestimmten Zeit mit einem Überschuss von Säure versetzt. Es konnte dann der Überschuss an Säure mit einer verdünnten Natriumkarbonatlösung genau neutralisiert und in der neutralen Lösung die Menge des während der Reaktion gebildeten Kaliumchlorids nach Mohr bestimmt werden»⁴.

Får man förstå författaren bokstaftigt, betyder ju ofvanstående, att det ena gången ej är möjligt att titrera tillbaka en *alkalisk* lösning med syra, medan man andra gången, utan att esterbildning inträder, kan tillsätta ett *öfverskott* af syra och sedan neutralisera med soda. Troligen är meningen någon annan. Om, såsom ofvan påpekats, klorväte adderas snabbare än andra syror, böra ju alkalimetrisk titrering och titrering enligt Mohr ge resultat, som differera mindre, ju större skillnaden i additionshastighet är. Nedan är föröfrigt på många ställen visadt, att metoderna ge samma reaktionskonstanter.

En felkälla, som äfven den verkar i riktning af med tiden sjunkande reaktionskoefficienter, ligger i inflytandet af den fria luftvolym, som finnes i reaktionskärlet. Vid reaktioner mellan salter och baser spelar den ingen roll. Vid mina första försök med neutrala klorhydriner, hvilka ju äro relativt svårflyktiga, antog jag också stillatigande, att den var att försumma. Att så verkligen är fallet, har jag här nedan i ett par fall visat. Den är, praktiskt åtminstone, betydelselös.

De använda *preparaten* beskrifvas på sina resp. ställen. *Analyserna* äro för de neutrala substansernas vidkommande fullständiga; både kol, väte och klor ha bestämts (med ett par undantag). Vid syrorna har jag ansett det vara tillräckligt med en klor- och en ekvivalentviktsbestämning. Klor har bestämts så, att substansen (om neutral i slutet kolf) värmts med öfverskott af alkali, hvarpå neutralise-

¹ Undersökningen af denna reaktions kinetik vore värd ett eget kapitel. Kanske skulle man här vid neutrala oxider träffa på »anionkatalys», medan vid glycidssyror både kationer och anioner kunde katalysera reaktionen. En svårighet ligger emellertid däri, att reaktionen ej är enkel, utan kompliceras af den samtidigt inträdande glykolbildningen.

² C. r. **144**, 1404 (1907).

³ Zeitschr. physik. Chem. **7**, 337 (1891).

⁴ L. c. sid. 347.

rats och titrerats enligt Mohr. För kol och väte kommo kända metoder till användning.

Vattnet befriades från kolsyra genom kokning i en Jenakolf och fick svalna i kolsyrefri luft. Det erhållna vattnet var praktiskt taget kolsyrefritt. Lösningarna af kali och natron bereddes af amalgam och från kolsyra och ammoniak fritt vatten. Alla mätkolfvar, pipetter, byretter, pyknometrar etc. voro utvägda. Reaktionskärlen (af Jenaglas) behandlades före hvarje användning med vattenånga och utblåstes efter torkning med kolsyrefri luft.

I tabellerna betyda:

a ¹ klorhydrinens begynnelsekonc. i Mol/Liter.

b ¹ basens » i gr. ekv/Liter.

x normalitet af bildad klorid (resp. glycidens molaritet).

t ² tiden i minuter.

T temperaturen (Där ej annat anmärkes = 25⁰,0).

V Lösningens totalvolym.

[Na], [ba] o. s. v. koncentrationerna af resp. metalljoner i ekviv./Liter.

C är, om ej annat angifves, den bimol. hastighetskoefficienten enligt formeln:

$$C = \frac{1}{t} \frac{x}{a(a-x)} \text{ eller}$$

$$C = \frac{1}{t(a-b)} \ln \frac{a(b-x)}{b(a-x)}.$$

¹ Det kan förtjäna att påpekas, att de här använda koncentrationerna i allm. ej gått öfver molariteten 0,035.

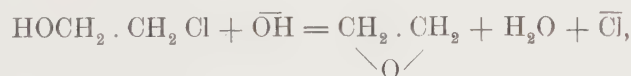
² Försök ha ej utförts på kortare tid än *en* minut. Att Evans på så korta tider som $t = \frac{1}{2}$ kunnat få vackra resultat, får väl mera betraktas som en lycklig tillfällighet.

III. Neutrala klorhydriner.

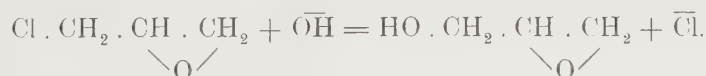
1. Inledning.

Som redan nämnts, har de neutrala klorhydrinernas alkaliska sönderdelning redan varit föremål för en undersökning. Utgående från några stereokemiska spekulationer, bestämde W. EVANS reaktionshastigheten mellan 0,01 normalt natron och några klorhydriner af växlande konstitution vid tre olika temperaturer. Några af resultaten skola längre ned diskuteras (se sid. 16). Likaså har G. SENTER¹ vid en undersökning öfver »Neutralsaltverkan» sönderdelat α -monoklorhydrin med natron vid 0°. Han fann, att neutralsalter voro utan inverkan. Emellertid får man ej här af, som längre ned visas, draga den slutsatsen, att olika baser ha samma effekt. Dessutom äro Sinters konstanter (tre äro anförda, hvilka sannolikt äro extrapolerade begynnelsekonstanter) sådana, att en noggrannare bestämning af neutralsalters verkan syntes väl berättigad.

Af nedan anförda föreningar har EVANS arbetat med etylénklorhydrin, α - α -diklorhydrin och α - β -diklorhydrin, SENTER (som nämndt) med α -monoklorhydrin. För jämförelses skull har jag dessutom gjort några serier med epiklorhydrin, fastän dess reaktion med alkali ej är analog med de föregående. Vi ha ju t. ex. för etylénklorhydrin:



men för epiklorhydrin:



Sinters uppgift, att af monoklorhydrin och alkali i vattenlösning glycerin *direkt* skulle bildas, har jag ingenstades sett bekräftad, och man får väl antaga², att här som vid öfriga klorhydriner vid vanlig temperatur hufvudsakligen glycidbildning försiggår, medan den direkta ersättningen af klor mot hydroxyl på grund

¹ Zeitschr. physik. Chem. **70**, 511 (1910).

² Hanriot, »Öfver inverkan af baser på monoklorhydrin». Centralbl. X, 131 (1879).

af den ringa hastigheten är att försumma (jfr t. ex. nedan reaktionskoefficienterna för epiklorhydrin och monoklorhydrin). Reaktionen mellan monoklorhydrin och alkali får därför ej heller, såsom Senter har gjort, användas som en analogi till klorättiksyrans hydrolys med alkali.

Enligt Evans' och mina tidigare mätningar var det karaktäristiskt för de neutrala klorhydrinernas reaktion med alkali (epiklorhydrin undantagen!), att *hastighetskoefficienterna af andra ordningen under reaktionens lopp starkt* (mer eller mindre) *aftogo*. Som en *förklaring för detta förhållande* anför EVANS — om vi hålla oss till monoklorhydrinerna — dels sekundära reaktioner mellan de bildade oxiderna och vatten, dels inflytandet af det bildade neutralsaltet. Hvad det senare beträffar är nedan visadt, att neutralsalter ej ha någon större effekt, och betydelsen af den förra reaktionen är det i själfva verket svårt att utan vidare inse. Dessutom skall additionen af vatten¹ förlöpa tämligen långsamt utom vid oxider, där syret sitter i α -ställning till en tertiär kolatom. Af dylika föreningar hade Evans undersökt tvenne, hvilka i sitt förhållande till alkali dock ej afveko från de öfriga.

På dessa grunder antog jag i mitt första meddelande öfver detta ämne², att reaktionsmekanismen var en annan än den genom den bimolekylära ekvationen uttryckta och ansåg denna uppfattning så mycket sannolikare, som klorhydrinsyrorna gåfvo vackra bimolekylära konstanter. Härigenom framträdde också — syntes mig — på ett nytt och karaktäristiskt sätt skillnaden mellan de neutrala och sura klorhydrinerna. Följande ekvation, som empiriskt uppställdes för α -monoklorhydrin, befanns ganska bra — se tab. 2 nedan — återge reaktionsförloppet:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{K}{a} (a - x)^2 (b - x),$$

eller integrerad³ (om $a = b$):

$$K = \frac{a a^3 - (a - x)^2}{2 t a^2 (a - x)^2}.$$

Matematiskt visas lätt, att K har samma värde som den till tiden $t = 0$ extrapolerade bimolekylära hastighetskoefficienten (C_0'').

Samma ekvation gällde — enligt en af mig utförd räkning på Evans' mätningar — också för några metylsubstituerade etylénklorhydriner, medan vid etylénklorhydrinen själf och α - α -glycerindiklorhydrinen ingen öfverensstämmelse erhöles. Men då vid den *första* glycidbildningen gick långsamt, var det möjligt, att en *direkt* glykolbildning (jfr Senter's uppfattning) här kunde komplicera förhållandena, och vid *diklorhydrinerna* kunde saken te sig annorlunda än vid monoklorhydrinerna.

Som ett exempel dels på användningen af denna formel, dels på dessa tidigare mätningar själfva⁴ anför jag här en originaltabell för monoklorhydrin (Tab. 11

¹ A. Eltekoff. Berichte **16**, 398 (1883).

² l. c. sid. 345 och följ.

³ Om ej $a = b$, fås formeln l. c. sid. 345.

⁴ Som för monoklorhydrin och etylénklorhydrin ej äro anförda här.

sid. 351 l. c.) i något förändrad form och en öfversiktstabell för samma substans (l. c. sid. 352). Den använda substansen var från Kahlbaum och kokade vid 135,5—136,0 vid 20 mm. Analys å l. c.!

TABELL 2 (Baryt).

$a = b = 0,01356$. $V = 68,60$ ccm.

t	x	C''	K
3	0,00353	8,65	10,2
9	0,00640	7,32	10,6
21	0,00859	6,07	11,3
67	0,01056	3,88	10,7
		$C_0'' = 10$	$K = 10,7$

Värdena på K uppfylla i själfva verket de fordringar, som man kan ställa på en ur en empirisk formel härledd konstant.

TABELL 3 (Öfversiktstabell).

Bas	a	b	C (extrapol.)	K
Baryt	0,0242	= a	8,5	9,9
»	0,0238	= a	10,0	9,7
»	0,0136	= a	10,0	10,7
»	0,0215	0,0127	9,0	9,4
» (BaCl ₂)	0,00571	= a	9,5	9,7
Natron	0,00747	0,0133	10,0	10,6
»	0,00832	= a	10,0	10,5
		$M = 9,6$	$M = 10,1$	

Beräknades ur K-värdena tiderna för half omsättning, erhöles öfverallt god öfverensstämmelse med de genom grafisk interpolation funna.

Då jag på nytt tog upp arbetet med de neutrala klorhydrinerna, gjorde jag, för att komplettera undersökningen af glycerinklorhydrinerna, först en kinetisk bestämning på α - β -diklorhydrinen, af hvilken framgick, att den af mig framställda och analyserade substansen hade en sönderdelningshastighet, nära 100 ggr mindre än den af EVANS för samma substans funna. Preparaten hade praktiskt samma kokpunkt, men framställningsmetoderna voro olika: det förra var entydigt framställt ur klor och allylalkohol, det senare af hypoklorit och allylklorid, en metod, som ger tillfälle till bildning af två isomerer. Det var alltså troligt, såvida ej preparatförväxling förelåg, att den af Evans för kinetisk undersökning begagnade substansen hade utgjorts af en blandning af två isomerer: α - α_1 -diklorhydrinen med större och α - β -diklorhydrinen med mindre sönderdelningshastighet, ett förhållande, som borde

åstadkomma en under reaktionens lopp starkt sjunkande hastighetskoefficient. Visserligen var detta ej i så hög grad fallet, som man kunnat vänta (se nedan sid. 45), men ett mera ingående studium af klorhydrinernas litteratur visade, att utom i nämnda fall äfven annars och just vid substanser, där Evans erhållit starkt aftagande koefficienter, konstitutionen ej varit säkerställd: så t. ex. vid asymmetrisk dimetyletylénklorhydrin, som framställts ur isobutylén och hypoklorit (A. MICHAEL¹, K. KRASSUSKY² och L. HENRY³) och om hvars konstitution de mest divergerande åsikter framkommit.

Dessa omständigheter gåfvo emellertid ett starkt stöd åt den uppfattning af de neutrala klorhydrinernas kinetiska förhållanden, som alltid synt mig ligga närmast till hands: En del af de undersökta substanserna utgjordes, trots konstant kokpunkt etc., af en blandning af två isomerer. *Mot denna uppfattning hade emellertid alltid talat den omständigheten, att etylénklorhydrinen — enligt både Evans' och mina tidigare mätningar — visade med de öfriga analoga förhållanden*, trots att inga möjligheter till isomeri funnos, och hufvudsakligen detta skäl hade afhållit mig från anslutning till nämnda hypotes.

Emellertid framgick det af en blick på föreliggande kinetiska undersökningsmaterial — utom redan nämnda föreningar: monometyl-, asymm. dimetyl- och trimetyletylénklorhydrin —, att de undersökta föreningarna med hänsyn till koefficienternas utseende läto indela sig i tvenne grupper. Till den förra, där »gången» i koefficienterna var betydligt mindre, hörde etylénklorhydrinen och α - α_1 -diklorhydrinen, till den senare alla de öfriga. (α - β -Diklorhydrinen intog en mellanställning.) Påfallande var, att alla de senare hade en osymmetrisk konstitution i afseende på klore och hydroxyl, så att alltså möjlighet till isomeri förelåg genom utbyte af dessa. Till förnyad, noggrannare undersökning valde jag en representant för hvardera gruppen, för den förra etylénklorhydrinen, för den senare glycerinens α -monoklorhydrin. Den senare representerar det viktigare, om än ej enklaste fallet. Anföres därför först.

2. Glycerin- α -monoklorhydrin.



Att valet föll på denna föranleddes af följande sakförhållanden. För det första är denna substans jämte sina sönderdelningsprodukter med alkali — primärt *glyceringlycid*, som sedan adderar vatten under bildning af *glycerin* — lätt tillgänglig. (Användningen af reaktionsprodukterna framgår nedan.) Vidare är dess alkaliska sönderdelningshastighet ej större, än att den efter någon öfning lätt kan bestämmas i hela sitt förlopp. Just på grund af den relativt stora sönderdelningshastigheten är det slutligen sannolikt, att det direkta utbytet af klor mot hydroxyl ej märkbart komplicerar reaktionsförloppet.

¹ J. prakt. Chem. [2], **64**, 102 (1901).

² Centralbl. 1901, I, 995.

³ » 1906, II, 1550.

a) Försöksmetod.

Undersökningen af de från försöksmetoden härrörande felkällornas inverkan verkställdes enligt tabellerna 4—7. Af tab. 4 framgår, att under försöksbetingelserna additionen af syror till glycid fullständigt kan försummas. Här betyder τ den tid i minuter, som förflutit från det ögonblick, då reaktionen afbröts genom tillsats af öfverskott af salpetersyra, och till neutralisationens (tillbakatitreringens) fullbordan.

TABELL 4 (Baryt).

a = b = 0,01333. V = 68,95 ccm.

t	x	c	τ
12	0,00853	11,1	2
12	0,00855	11,2	5
12	0,00856	11,2	11

Konstanten är inom försöksfelen oberoende af τ . Däremot erhöll jag i en lösning, som i afseende på saltsyra var 0,05-normal och innehöll något mindre glycid¹, men ungefär dubbelt så mycket klorjoner, vid rumstemperatur följande resultat. 10 ccm af lösningen förbrukade efter:

TABELL 5.

Timmar:	0,0	2	4,5	11	60
ccm 0,1-norm. baryt:	5,17	4,19	3,86	3,72	3,71

Medan alltså esterbildningen i början försiggår tämligen snabbt, upphör den, innan hälften af syran är förbrukad. A. HANTSCH och H. HIBBERT² funno vid försök med etylénoxid och klorvätesyra liknande förhållanden, för hvilka förklaringen, såsom redan nämnts, torde vara att söka i det af Henry iakttagna katalytiska inflytandet af vätejoner vid addition af vatten till inre etrar.

Inflytandet af den fria luftvolymen (φ) är bestämdt i följande tabeller med något olika koncentrationer.

TABELL 6 (Baryt).

a = b = 0,03235. V = 29,17 ccm.

t	x	φ	C
35	0,02473	20 ccm	2,87
35	0,02473	70 »	2,87
35	0,02459	120 »	2,80
35	0,02455	170 »	2,78

¹ Klorhydrinen sönderdelades med ett öfverskott af alkali vid vanlig temperatur. Glycidens koncentration är beräknad under den förutsättningen, att dess addition af vatten i alkalisk lösning kan försummas, hvilket vid snabbt arbete säkert är fallet.

² Berichte 40, 1514 (1907).

TABELL 7 (Baryt).

a = b = 0,01317. V = 68,81 ccm.

t	x	φ	C
70	0,00983	30 ccm	3,19
70	0,00985	130 »	3,22

Anm. Hastighetskoefficienternas inbördes olikhet i tabellerna 4, 6 och 7 är påfallande, men beror på de olika preparat, som kommit till användning (se nedan sid. 21). Detta är emellertid här ej af någon betydelse.

Då $\varphi = 70$ ccm vid koncentrationer af storhetsordningen 0,03 är det största vid följande mätningar använda värdet, är äfven denna felkälla att förbise. Vid lägre koncentrationer synas t. o. m. ännu större värden på φ ej ha någon märkbar effekt.

b) Preparat.

a) Monoklorhydrin ur glycerin.

Det till större delen af undersökningarna öfver denna förenings kinetik använda preparatet var från Kahlbaum (således framställt ur glycerin). Uppgifterna angående dess kokpunkt äro ganska växlande. Vid föregående arbete hade jag genom dubbel fraktionering — se l. c. sid. 349 — under kvarlämnande af det högst kokande erhållit ett preparat med kokp. $135^{\circ},5$ — $136^{\circ},0$ vid 20 mm. R. WEGSCHEIDER och F. ZMERTZLIKAR¹ funno vid studier af glycerinens diaceter kokp. 136° för sitt renade utgångsmaterial. De anmärka, att handels preparat är förorenadt af β -monoklorhydrin, hvilken emellertid genom destillation skall kunna aflägsnas. Monoklorhydrinernas förste framställare M. HANRIOT har för α -föreningen bestämt kokpunkten till 139° vid 18—20 mm.², för β -föreningen till 146° vid samma tryck. A. GRÜN och A. SKOPNIK uppgifva däremot³ 130 — 131° vid 18 mm. för α -klorhydrinen.

Är nu handelspreparatet en blandning af de båda isomererna, bör alltså den lättflyktigare af dessa, α -, anrikas i det först öfvergående vid en fraktionerad destillation. Då i dessa glycerinderivat en primärt bunden halogen (eller annan grupp) reagerar snabbare än en sekundärt bunden, bör i nämnda del sönderdelningshastigheten i alkalisk lösning också vara större än i det ursprungliga preparatet. En bestämning af denna hastighet bör därför kunna lämna vägledning, när det gäller att bedöma preparatets renhet. Jag företog alltså fraktioneringar i vacuum, kombinerade med kinetiska försök, hvarvid det först öfvergående ständigt tillvaratogs, såsom nedan närmare angifves. Bestämningen af sönderdelningshastigheten skedde för alla fraktionerna vid samma tider och samma koncentrationer, och med hvarje fraktion gjordes 4 parallellförsök under identiskt samma betingelser. Samtliga frak-

¹ Centralbl. 1913, II 1128.

² Ann. Chim phys. [5] 17. 72 (1879).

³ Berichte 42, 3750 (1909).

tioner analyserades på klor med undantag af fraktion I, där detta af förbiseende underläts. På några bestämdes också specifika vikten, hvilken möjligen skulle kunna ge någon ledning beträffande renhetsgraden. De här nedan angifna kokpunkterna i vacuum äro bestämda under följande betingelser: vanlig fraktionskolf med vid hals stod till inre vätskeytan ned i ett bad af Woods metall, som hade en temperatur af c:a 150°. Termometer korr., i ångan.

Ur 115 gr. α -monoklorhydrin isolerades genom dubbel destillation i en Claisen-kolf 55 gr. af det lägst kokande (kokp. konstant inom $1/2^\circ$): fraktion I i tab. 8. Ur fr. I togs återigen 30 gr. (fr. II), därur 13 gr. (fr. III), hvilka slutligen efter två destillationer gäfvö fr. IV (4 gr.). I följande tabell betyda de under rubrikerna 1, 2, 3 och 4 angifna talen antal ccm förbrukad 0,1027-normal baryt i hvar och ett af de fyra parallellförsöken. M är medeltalet af dessa, hvarur sedan koefficienten C beräknats. Cl = klorhalt i %. För monoklorhydrinen beräknas 32,09 %.

En mellanfraktion analyserades på kol och väte:

I 0,1530 gr. gäfvö vid förbränning 0,1845 gr. kolsyra och 0,0881 gr. vatten.

II 0,1613 gr. gäfvö 0,1942 kolsyra och 0,0942 vatten.

	Funnet:		Beräknadt:
	I	II	
C	32,89 %	32,84 %	32,58 %
H	6,44 »	6,53 »	6,38 »

TABELL 8 (Baryt).

a = b = 0,01329.

Fr.	Cl	t	V	1	2	3	4	M	C
I	—	10	68,92	4,47	4,44	4,49	4,50	4,47	7,57
II	31,99	10	84,12	5,69	5,67	5,66	5,69	5,68	8,20
III	32,11	10	85,00	6,00	5,97	5,99	5,98	5,98	8,95
IV	31,78	10	81,22	5,91	5,94	5,92	5,95	5,93	9,72

Sönderdelningshastigheten stiger sålunda med hvarje destillation¹. I följande tabeller (9—11) visas, att samtidigt blir »gången» i reaktionskoefficienterna allt mindre. I tab. 9 användes härvid en fraktion, hvilken, som synes, motsvarar ungefär fr. I ofvan (fr. V), i tab. 10 fr. III och i tab. 11 fr. IV.

TABELL 9 (Baryt).

a = b = 0,01395. V = 69,43 ccm.

t	x	C
3	0,00361	8,34
10	0,00704	7,30
25	0,00940	5,93
59	0,01082	4,20

TABELL 10 Baryt).

a = b = 0,01378. V = 69,30 ccm.

t	x	C
3	0,00403	10,0
8	0,00702	9,42
20	0,00957	8,25
44	0,01109	6,80

¹ Tabell 8 ger också en god föreställning om felstorleken vid försöken.

TABELL 11 (Baryt).

a = b = 0,01404. V = 69,51 ccm.

t	x	c
2	0,00320	10,53
5	0,00588	10,26
12	0,00867	9,58
35	0,01121	8,06

För framställning av större mängder »ren» α -monoklorhydrin destillerades 100 gr. handelsvara med en deflegmator (4 kulor) upprepade gånger, i det hvarje gång c:a 10 gr. af det högst kokande kvarlämnades, tills slutligen af det lättflyktigaste 10 gr. (fr. VI) återstodo. På förut beskrifvet sätt pröfvades härunder flera af fraktionerna på deras sönderdelningshastighet. Det måste anses öfverflödigt att här anföra dessa tabeller.

Fr. VI: Analys: 0,2599 gr. förbrukade efter fullständig sönderdelning med alkali 22,42 ccm 0,1050-norm. silfverniträt, motsvarande Cl = 32,12 %. Sönderdelningshastigheten framgår af tab. 12.

TABELL 12 (Baryt).

a = b = 0,01345. V = 69,05 ccm.

t	x	c
2	0,00287	10,08
5	0,00544	10,10
12	0,00822	9,74
35	0,01072	8,34

Af en jämförelse med tab. 11 framgår, att vi i dessa båda tabeller ha att göra med substanser af samma renhetsgrad. Jag ansåg mig på grund häraf ha starka sannolikhetsskäl för, att jag hade en ren α -förening i händerna, hvarför denna substans begagnades för en stor del af de rent kinetiska försöken i tabellerna nedan.

Bestämning af spec. vikter. Hanriot hade (l. c.) för α -isomeren funnit $D_0 = 1,338$ och för β -föreningen $D_0 = 1,328$. Mina bestämningar gäfvos som resultat (fr. V och VI representera enligt föregående ytterfraktionerna):

Fr. V	: $D_{20} = 1,3205$,
En midtelfraktion (Cl = 31,96 %):	$D_{20} = 1,320$ och $D_0 = 1,337$,
samt Fr. VI	: $D_{20} = 1,320$ och $D_0 = 1,337$,

Öfverensstämmelsen med Hanriot är tillfredsställande. Spec. vikten är tydligen ej lämplig för bestämning af renhetsgraden.

För att afgöra, om de af mig erhållna fraktionerna med högst sönderdelningshastighet verkligen voro rena, eller om »gången» i koefficienterna berodde på ännu förhandenvarande β -förening, anställde jag försök med öfverskott af endera af de reagerande substanserna. Vid ett öfverskott af klorhydrinen bör koefficienten stiga, om β -klorhydrin ännu finnes närvarande. Detta var äfven fallet, som tab. 13 visar.

TABELL 13 (Baryt).

a = 0,01697. b = 0,01075. V = 67,02 ccm.

t	x	a — x	b — x	c
1,5	0,00245	0,01452	0,00830	11,06
3,5	0,00438	0,01259	0,00637	10,35
8	0,00689	0,01008	0,00386	10,13
18	0,00901	0,00796	0,00174	9,51

Tendensen till stigning är tydlig, som af en jämförelse med tab. 12 synes. — I följande serie användes öfverskott af alkali.

TABELL 14 (Baryt).

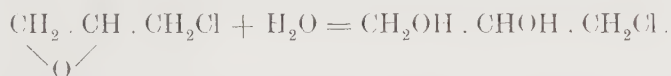
a = 0,00830. b = 0,01539. V = 70,58 ccm.

t	x	a — x	b — x	c
1,5	0,00201	0,00729	0,01338	11,31
3,5	0,00355	0,00575	0,01184	10,26
8	0,00586	0,00344	0,00953	10,58
18,5	0,00761	0,00170	0,00778	9,06

Då alltså ett öfverskott af alkali hade ungefär samma effekt som ett öfverskott af klorhydrin, kunde ur dylika försök inga slutsatser dragas angående det använda preparatets renhet.

β) Monoklorhydrin ur epiklorhydrin.

Det ligger nära till hands att för framställning af monoklorhydrin använda en metod, som, angifven redan af M. Reboul ¹, något närmare pröfvades af M. Hanriot ². Epiklorhydrin adderar vatten enligt formeln:



Har epiklorhydrin den angifna konstitutionen, måste den erhållna produkten vara ren, d. v. s. fri från den symmetriska formen. Då nämnda författare äro något kortfattade i sina uppgifter, meddelar jag här de af mig använda försöksbetingelserna och erhållna resultaten. 70 gr. epiklorhydrin af konstant kokpunkt upphettades med $\frac{2}{5}$ af sin volym vatten 4 $\frac{1}{2}$ timmar i bombrör till 115—125°. Den erhållna produkten, som ej gaf fällning vid utspädning med mycket vatten, innehöll 22 gr. epiklorhydrin och ungefär 27 gr. α -monoklorhydrin. Hanriots uppgift, att reaktionens slut angifves därigenom, att produkten ej fälles af ett stort öfverskott af vatten, betyder således ej, att epiklorhydrinen är fullständigt förbrukad.

Analys af den 4 ggr destillerade produkten (fr. VII) gaf till resultat: I: 0,1565 gr. substans förbrukade efter sönderdelning med alkali 13,55 ccm 0,1050-norm. silfvernitrat, och II: 0,2575 gr. substans 22,17 ccm.

¹ Ann. chim. phys. [3], 60, 5 (1860).

² Dito: [5], 17, 76 (1879).

I: Cl = 32,24 %; II: Cl = 32,06 %.

Spec. vikten bestämdes vid 20° för två olika preparat: I: $D_{20} = 1,3216$ och II: $D_{20} = 1,3213$.

Afvikelsen i spec. vikt från de föregående ligger något ofvanför försöksfelen. Att vi emellertid här ha ett preparat, som uppvisar bestämda olikheter med de renaste av de föregående, framgår mera otvetydigt af följande serie.

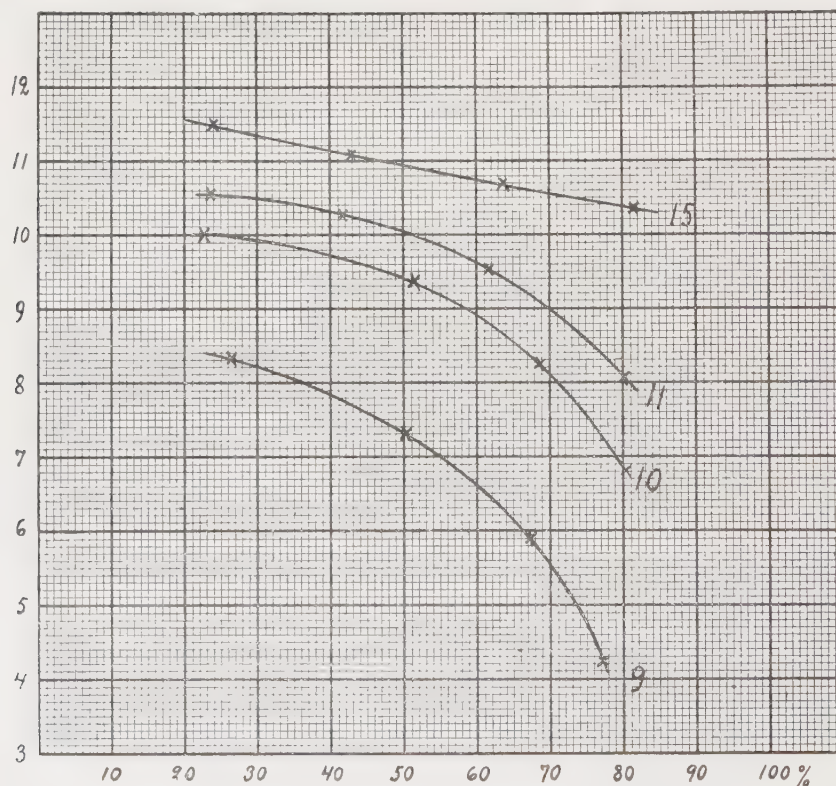
TABELL 15 (Baryt).

$a = b = 0,01352$. $V = 69,10$ ccm.

t	x	c
2	0,00321	11,5
5	0,00578	11,0
12	0,00862	10,8
30	0,01092	10,4

Värdena på konstanten c i tab. 15 äro ungefär 10 % större än i tabellerna 11 och 12. I nedanstående grafiska tabell är som ordinata hastighetskoefficienterna i tabellerna 9—11 och 15 och som abscissa den procentiska omsättningen $\frac{100x}{a}$ afsatt.

GRAFISK TABELL.



Som synes bildar kurvan 15 i motsats till de öfriga en rät linje, hvilket vid en jämförelse med förhållandena vid etylénklorhydrin (äfven där sjunkande koef-ficienter) får tydas som ett bevis på preparatets renhet. Den ännu förhandenvarande

»gången» i koefficienten ligger således i reaktionens natur och blir längre ned föremål för närmre diskussion.

Kokpunkterna för de olika preparaten, bestämda på ofvan angifvet sätt, voro: för fr. VII $113^{\circ},5$ vid 10,5 mm¹, för fr. VI 116° vid 11 mm, för fr. V 115° vid 10,5 mm och för de högst kokande resterna 116° vid 10,5 mm.

Differenserna i kokpunkter för de olika fraktionerna äro ej större, än att lika stora erhållas vid destillation i vacuum under växlande betingelser: olika storlek på fraktionskolfven etc. Den här använda hade 40 ccm:s volym och en hals af 18 mm:s diameter.

Genom användande af större mängder substans och lämpliga fraktionsapparater är det, får man antaga, möjligt att ur handelsvaran framställa ren α -monoklorhydrin. *Svårigheten är egentligen att konstatera, när den andra isomeren praktiskt taget har försvunnit.* Tillsvidare föreligger ingen annan metod än den här använda, som med samma skärpa påvisar närvaron af denna. Det torde ej vara för mycket att påstå, att en viss osäkerhet vidlåder de kemiskt preparativa arbeten (framställning af glycerinens en- och tvåvärda estrar), vid hvilka ur glycerin framställd monoklorhydrin användts som utgångsmaterial, utan att därvid på något öfvertygande sätt visats, att preparatet varit enhetligt. Dylika arbeten af nyare datum äro ganska talrika (t. ex. A. GRÜN², R. WEGSCHEIDER³).

Nedan har jag i ett par fall vid bildning af glycerinmono- eller diklorhydriner sökt att medelst alkalisk sönderdelning bestämma sammansättningen af de uppkomna isomeriblandningarna. Då emellertid tydandet af dessa bestämningar hvilar på mina nedan anförda kinetiska resultat, har det synt mig lämpligt att redogöra för dessa försök, först sedan jag avslutat behandlingen af klorhydrinernas kinetik i dess helhet.

c) Kinetik.

(Olika alkaliers, reaktionsprodukternas inverkan etc.)

α) Verkan af baryt och natron i ekvivalenta mängder.

Det till försöken öfver olika alkaliers inverkan använda preparatet är detsamma, som ofvan benämnts fr. VI. Att detsamma, som där visats, ej var fritt från β -monoklorhydrin, är här af mindre betydelse, då det blott är fråga om differenser.

Försök med baryt (Tab. 16—17).

TABELL 16.

$a = b = 0,03261$. $V = 29,82$ ccm.

t	x	c
1	0,00816	10,23
2	0,01229	9,27
5	0,01961	9,25
12	0,02489	8,24

TABELL 17.

$a = b = 0,00559$. $V = 169,21$ ccm.

t	x	c
4	0,00116	11,8
12	0,00232	10,6
30	0,00351	10,0
85	0,00450	8,65

¹ 129° vid 22 mm i glycerinbad.

² Se t. ex. Berichte **42**, 3750 (1909), **43**, 1288 (1910).

³ Centr. bl. 1913 II, 1128.

Försök med natron (Tab. 18—19).

TABELL 18.

 $a = b = 0,03103.$ $V = 29,55$ ccm.

t	x	c
1	0,00712	9,59
2	0,01163	9,66
5	0,01853	9,55
12	0,02382	8,87

TABELL 19.

 $a = b = 0,00561.$ $V = 169,92$ ccm.

t	x	c
4	0,00118	11,9
12	0,00241	11,2
30	0,00355	10,3
80	0,00451	9,10

Verkan af baryt och natron är ungefär densamma (c-värdena för den senare äro helt obetydligt större). Påfallande är den starka variationen i hastighetskoefficienterna med koncentrationen, i det dessa *stiga med aftagande koncentration*, och detta både för natron och baryt. Vid förtvålning af metylacetat med alkalier fann S. Bugarszky ¹ mindre koefficienter vid större utspädning för kali och natron, medan vid kalk och baryt förhållandet var omvänt. De af honom iakttagna variationerna voro dock mindre (ungefär hälften).

I tab. 20 är sönderdelningshastigheten med natron för ren α -förening bestämd.

TABELL 20 (Natron).

 $a = b = 0,01364.$ $V = 69,93$ ccm.

t	x	c
2	0,00336	12,0
5	0,00603	11,6
12	0,00887	11,4
30	0,01110	10,6

En jämförelse med tab. 15 visar, att natron äfven här möjligen har något starkare effekt än baryt.

β) I följande serier (21--24), som afse studiet af *endera af de reagerande substanserna i öfverskott*, användes också ren α -monoklorhydrin (ur epiklorhydrin).

Öfverskott af alkali (Tab. 21—22).

TABELL 21 (Baryt).

 $a = 0,00810.$ $b = 0,01464.$ $V = 69,98$ ccm.

t	x	a — x	b — x	c
1,5	0,00172	0,00638	0,01292	11,6
4	0,00356	0,00454	0,01108	11,5
8	0,00519	0,00291	0,00945	11,2
23	0,00732	0,00078	0,00732	10,9

TABELL 22 (Natron).

 $a = 0,00868.$ $b = 0,01486.$ $V = 70,98$ ccm.

t	x	a — x	b — x	c
1,77	0,00215	0,00653	0,01271	11,7
3,75	0,00380	0,00488	0,01106	12,1
8	0,00566	0,00302	0,00920	11,6
15	0,00714	0,00154	0,00772	11,6

¹ Zeitschr. physik. Chem. 8, 398 (1891).

Öfverskott af klorhydrin (Tab. 23—24).

TABELL 23 (Baryt).

a = 0,01736. b = 0,00932. V = 65,99 ccm.				
t	x	a — x	b — x	c
1,5	0,00229	0,01507	0,00703	11,6
3	0,00375	0,01361	0,00557	11,3
7	0,00613	0,01123	0,00319	11,3
14	0,00787	0,00949	0,00145	11,2

TABELL 24 (Natron).

a = 0,01660. b = 0,00937. V = 66,49 ccm.				
t	x	a — x	b — x	c
1,53	0,00228	0,01432	0,00709	11,9
3	0,00368	0,01292	0,00569	11,5
6	0,00558	0,01102	0,00379	11,4
14	0,00771	0,00889	0,00166	10,9

Vid öfverskott af endera af de reagerande substanserna får man »bättre konstanter». (De aftaga mindre mot slutet.) I själfva verket äro koefficienterna i tabellerna 22 och 23 oklanderliga.

γ) Verkan af neutralsalter (Tab. 25—26).

I följande två tabeller öfver neutralsalters verkan har jag af bekvämlighets-skal afvikit från den vanliga uppställningen af tabellerna. Volymen i båda utgör omkring 70 ccm; n = normalitet af tillsatt neutralsalt. I tab. 25 äro värdena för n = 0 hämtade ur tab. 15, och likaså i tab. 26 ur tab. 20.

TABELL 25 (Baryt och klorbarium).

a	t	x	n	c
0,01352	5	0,00578	0 ¹	11,0
»	12	0,00862	»	10,8
0,01377	5	0,00587	0,025	10,8
»	12	0,00874	»	10,5
0,01368	5	0,00572	0,054	10,5
»	12	0,00804	»	10,4

TABELL 26 (Natron och klornatrium).

a	t	x	n	c
0,01364	5	0,00603	0	11,6
»	12	0,00887	»	11,4
0,01365	5	0,00596	0,027	11,4
»	12	0,00882	»	11,1
0,01356	5	0,00584	0,054	11,2
»	12	0,00867	»	10,9

Neutralsalter äro äfven i små koncentrationer ej utan effekt, hvarvid klornatrium och klorbarium förhålla sig lika. (SEETER fann (l. c.), att vid 0° en 0,25-normal *natriumnitrat*-lösning var utan effekt på reaktionen mellan alkali och monoklorhydrin! Nedan har jag vid etylénklorhydrinen visat, att klornatrium och natriumnitrat ha samma verkan. Man får väl antaga, att någon skillnad i dessa salters verkan ej heller förefinnes här).

δ) Verkan af glycid och glycerin.

Öfriga reaktionsprodukter äro primärt glycid², som genom vattenaddition öfvergår i glycerin. Deras inverkan är nedan undersökt. Härvid har användts en klorhydrin, som ej var fri från β-isomeren, hvilket emellertid är af mindre betydelse.

¹ Från början hade intet klorbarium tillsatts.

² Att genom inverkan af alkali på glycerinmonoklorhydrin glyceringlycid bildas, har M. HANRIOT (Ann. chim. phys. [5], 17, 112 (1879)) och sedan med mera framgång J. NEF (Lieb. Ann. 335, 231 (1904)) visat.

Glyciden framställdes enligt A. BIGOT's af J. NIVIÈRE¹ modifierade metod: metalliskt natrium får inverka på monoklorhydrin, löst i absolut eter. Utbytet var det af af Nivière angifna. Glyciden destillerades i vacuum 3 ggr: kokp 71—73° vid 20 mm. (ej korr.). Försöken öfver glycidens inverkan utfördes så, att i *en* serie en känd mängd glycid sattes till den alkaliska lösningen omedelbart *före* $t = 0$, medan i en annan glyciden infördes vid $t = 3$. Resultaten af båda var detsamma, hvarför endast den senare är anford. I tab. 27 betyder g glycidens normalitet.

TABELL 27 (Baryt).

Tillsats af glycid.
 $a = b = 0,00815$. $V = 119,46$ ccm.

t	x	g	c
30	0,00470	0,00	5,59
30	0,00472	0,006	5,63
30	0,00474	0,011	5,68
30	0,00473	0,017	5,65

Glycidens verkan är tydligen praktiskt ingen, när det gäller mängder af samma storhetsordning som de, hvilka bildas under reaktionen vid dessa koncentrationer.

Enligt verkställda kvalitativa försök försiggår glycidens vattenaddition i neutral lösning endast helt långsamt, hvarför försök med tillsats af glycerin möjligen få anses öfverflödiga. Här anføres likväl den ena utaf två med glycerin utförda serier (g = glycerinkoncentration).

TABELL 28 (Baryt).

Tillsats af glycerin.
 $a = b = 0,00760$. $V = 118,77$ ccm.

t	x	g	c
10	0,00267	0,00	7,13
10	0,00266	0,018	7,09
10	0,00269	0,037	7,06
10	0,00267	0,054	7,13

Reaktionen mellan alkali och glycerinens α -monoklorhydrin är således i det närmaste bimolekylär; dock aftaga hastighetskoefficienterna något under reaktionens lopp, utan att denna omständighet mera än möjligen delvis kan tillskrifvas reaktionsprodukternas inverkan. Samtidigt äro koefficienterna större i utspädd än i koncentrerad lösning samt ökas vid öfverskott af endera af de reagerande substanserna. Någon teoretisk förklaring för dessa förhållanden, hvarigenom denna reaktion skiljer sig från den alkaliska esterhydrolysen, är svår att gifva. Möjligen kan den omständigheten, att klorhydrinen är en svagt sur förening, spela någon roll; möjligt är också, att *ringslutningen ej är någon enkel reaktion, utan försiggår i flera stadier, hvarvid ett bimolekylärt förlopp är den egentliga tidsreaktionen.*

¹ C. r. 156, 1777 (1913).

3. Etylénklorhydrin.



a) Inledning.

Till de försök med etylénklorhydrin, som publicerades i mitt första meddelande ¹, användes ett preparat, som framställt enligt A. LADENBURG ² ur etylénglykol och klorväte och rectificieradt två gånger visade kokp. 126° vid 751 mm. Genom ett missöde erhöj jag ingen analys på detsamma, men då mina siffror voro i allra bästa öfverensstämmelse med de af Evans funna, hade jag ingen anledning att betvifla dess renhet. Vid förnyade försök erhöjls emellertid en afvikelse från tidigare mätningar, som låg utanför försöksfelen. Då etylénklorhydrinen, som jag nu fann, med största envishet kvarhåller vatten, är det väl troligt, att nämnda preparat ej varit fullt rent (liksom det af Evans använda). Dessa tidigare tabeller anföras därför ej här med undantag af några stycken, som visa verkan af kali och kalk jämförda med natron.

b) Preparat och metodik.

Ur 150 gr. etylénklorhydrin (från Kahlbaum) afdestillerades med deflegmator af det lägst kokande ungefär 30 gr., hvari klorhalten bestämdes och befanns vara 42,16 % i st. f. beräknade 43,75 %. För att öfvertyga mig om enhetligheten af återstående 120 gr. uttog jag dels 5 gr. af det lägst kokande (fr. I), dels 10 gr. af det högst kokande (fr. III) — kokpunkt dock praktiskt densamma för båda: 128° vid 750 mm. (ej korr.) — slutligen ock en mellanfraktion (fr. II), och på alla dessa bestämdes den alkaliska sönderdelningshastigheten. Beteckningarna i tab. 29 äro analoga med de i tab. 8 använda.

TABELL 29 (Baryt).

a = b = 0,01386. Baryt = 0,1027-norm.

Fr.	Cl	t	V	1	2	3	4	M	C
I	43,57 %	165	73,11	5,83	5,82	5,80	5,79	5,81	0,626
II	43,87 »	165	71,25	5,67	5,68	5,67	—	5,67	0,628
III	44,18 »	165	79,78	6,36	6,39	6,37	6,37	6,37	0,633

Alla tre fraktionerna ge praktiskt taget samma sönderdelningshastighet. Den sista är visserligen något afvikande från de öfriga, hvarvid dock är att märka, att äfven klorhalten är något för stor. (Dess vattenlösning hade dock neutral reaktion.) I de följande försöken är fr. II använd (tabellerna 30—46).

¹ L. c. sid. 346.² Berichte 16, 1407 (1888).

Den *fria luftvolymens inflytande* synes redan i tab. 29, där i försöken 1, 2 och 3 φ var = 30 ccm, men i 4 var = 130 ccm. Tab. 30 utgör en sammanställning af ett par liknande försök vid ungefär samma koncentration som i tab. 29.

TABELL 30 (Baryt).

		1	2	3	4
1)	φ i ccm :	15	15	15	115
	ccm förbrukad Baryt :	6,78	6,78	6,77	6,77
2)	φ i ccm :	30	30	30	130
	ccm förbrukad Baryt :	5,51	5,52	5,50	5,52

Vid större koncentrationer var i försöken nedan φ alltid mindre än 20 ccm.

Felen vid tillbakatitreringen undersöktes på två sätt. Genom en *kvalitativ* pröfning kunde fastslås, att den bildade etylénoxiden ¹ vid närvaro af salpetersyra och klorvätesyra under de betingelser, som försöken ange, adderar klorväte med en hastighet, som är ungefär proportionell mot klorjonernas koncentration, och motsvarade denna hastighet ej 0,01 ccm ¹/₁₀-norm. alkali i minuten. I mitt förra meddelande äro publicerade åtskilliga tabeller, där parallellbestämningar äro utförda så, att det med alkali neutraliserade provet, efter affärgning med kolsyra, titrerades enligt Mohr med silfverniträt. Öfverstämmelsen mellan alkalimetrisk och argentometrisk titrering var tillräcklig. Nedan är en af dessa tabeller reproducerad (tab. 47). A. HANTSCH och H. HIBBERT funno ² också etylénoxidens basiska natur = 0.

Af tab. 31 framgår *kvantitativt* storleken af nämnda felkälla. τ har samma betydelse som i tab. 4.

TABELL 31 (Natron).

a = b = 0,01422. V = 70,43 ccm.

t	x	τ	c
330	0,01065	1 ¹ / ₂	0,636
330	0,01065	1 ¹ / ₂	0,636
330	0,01065	5	0,636
330	0,01061	10	0,626
330	0,01058	20	0,619

I följande försök är τ genomgående 1¹/₂—2 min.

Analysen på fr. II: 0,1874 gr. förbrukade efter sönderdelning med alkali 22,12 ccm 0,1048-norm. silfverniträt, och 0,1706 gr. gäfvö vid förbränning 0,1866 gr. kolsyra och 0,0958 gr. vatten.

	Beräknadt:	Funnet:
Cl	43,75 %;	43,87 %
C	29,82 »	29,83 »
H	6,26 »	6,28 »

¹ Se anm. sid. 19.

² Berichte 40, 1514 (1907).

c) Kinetik.

 α) Baryts och natrons effekt i ekvivalenta mängder vid olika koncentrationer.*Försök med baryt* (Tab. 32—34).

TABELL 32.

 $a = b = 0,03433$. $V = 30,05$ ccm.

t	x	c
(12	0,00670	0,588)
33	0,01401	0,608
85	0,02190	0,604
200	0,02733	0,569

TABELL 33.

 $a = b = 0,01386$. $V = 71,25$ ccm.

t	x	c
25	0,00258	0,660
55	0,00448	0,627
105	0,00667	0,638
165	0,00817	0,628
(528	0,01141	0,638)

Försök med natron (Tab. 35—38).

TABELL 34.

 $a = b = 0,00628$. $V = 170,43$ ccm.

t	x	c
60	0,00135	0,729
140	0,00234	0,673
360	0,00374	0,650
950	0,00497	0,637

TABELL 35.

 $a = b = 0,03388$. $V = 30,91$ ccm.

t	x	c
12	0,00708	0,650
32	0,01373	0,629
65	0,01973	0,633
145	0,02545	0,614

TABELL 36.

 $a = b = 0,01453$. $V = 70,70$ ccm.

t	x	c
30	0,00323	0,656
71	0,00585	0,654
164	0,00879	0,642
352	0,01103	0,616

Att första värdet i föregående tabell är för lågt, visar följande kontrollmätning.

TABELL 37.

 $a = b = 0,01427$. $V = 70,47$ ccm.

t	x	c
30	0,00319	0,672
30	0,00316	0,665
70	0,00562	0,650
195	0,00913	0,639

TABELL 38.

 $a = 0,006080$. $b = 0,005893$. $V = 170,46$ ccm.

t	x	c
(60	0,001135	0,658)
151	0,002237	0,667
395	0,003617	0,656
650	0,004243	0,638

Liksom vid monoklorhydrin variera hastighetskoefficienterna med koncentrationen, variationerna äro också af samma storhetsordning. I ungefär $1/100$ -normal lösning och därunder verka båda baserna praktiskt lika, vid tilltagande koncentration minskas sönderdelningshastigheten mest för baryt.

β) I följande tabeller (39—41) kom öfverskott af endera af de reagerande komponenterna till användning.

TABELL 39 (Baryt).

$$a = 0,01056. \quad b = 0,01708. \quad V = 71,98 \text{ ccm.}$$

t	x	a — x	b — x	c
25	0,00245	0,00811	0,01463	0,670
50	0,00399	0,00657	0,01309	0,640
100	0,00609	0,00447	0,01099	0,642
210	0,00827	0,00229	0,00881	0,633

TABELL 40 (Natron).

$$a = 0,01042. \quad b = 0,01707. \quad V = 72,97 \text{ ccm.}$$

t	x	a — x	b — x	c
25	0,00246	0,00796	0,01461	0,685
50	0,00404	0,00638	0,01303	0,664
100	0,00611	0,00431	0,01096	0,661
210	0,00831	0,00211	0,00876	0,665

TABELL 41 (Baryt).

$$a = 0,02126. \quad b = 0,01070. \quad V = 66,98 \text{ ccm.}$$

t	x	a — x	b — x	c
22	0,00267	0,01859	0,00803	0,657
50,5	0,00484	0,01642	0,00586	0,645
89	0,00667	0,01459	0,00403	0,638
185	0,00889	0,01237	0,00181	0,633

För natron tyckes en ändring i konstanten inträda vid öfverskott af bas (tab. 40). Tab. 39 och 41 förete inga nämnvärda afvikelser från serierna med ekvivalenta mängder.

γ) Verkan af neutralsalter (Tab. 42—46).

TABELL 42 (Natron och natriumnitrat).

$$a = b = 0,01496. \quad V = 71,07 \text{ ccm.}$$

t	x	n	c
30	0,00339	0,0265	0,653
70	0,00607	»	0,651
165	0,00911	»	0,630
391	0,01176	»	0,627

En jämförelse med tab. 36 visar, att natriumnitrat ingen verkan har. I följande tabell äro 4 parallellförsök publicerade: de två första med tillsats af klor-natrium, de två senare med natriumnitrat. Båda äro praktiskt taget utan verkan.

TABELL 43 (Natron och neutralsalter).

$$a = b = 0,01421. \quad V = 70,42 \text{ ccm.}$$

a) Klornatrium.			
t	x	n	c
30	0,00312	0,0265	0,659
30	0,00311	0,0265	0,657
b) Natriumnitrat.			
30	0,00310	0,0265	0,654
30	0,00310	0,0265	0,654

Däremot synas bariumsalter i motsvarande koncentrationer ej vara utan effekt, liksom koncentrationsvariationerna i hastighetskoefficienterna voro större för baryt än för

natron. Lösningarna med samma halt af bariumjoner synas ha samma sönderdelningshastighet (jfr tabellerna 44 och 45 med tab. 32).

TABELL 44 (Baryt och klorbarium).

$a = b = 0,01427$. $V = 69,68$ ccm.

t	x	n	c
30	0,00299	0,025	0,620
70	0,00539	»	0,608
170	0,00853	»	0,613
361	0,01073	»	0,588

TABELL 45 (Baryt och bariumnitrat).

$a = b = 0,01247$. $V = 69,68$ ccm.

t	x	n	c
30	0,00299	0,025	0,620
70	0,00539	»	0,608
170	0,00849	»	0,605
361	0,01071	»	0,585

En jämförelse å ena sidan mellan tabellerna 44 och 33 och å andra sidan mellan 44 och 45 ger vid handen: 1) att en tydlig differens med och utan neutral-salter finnes, och 2) att bariumklorid och bariumnitrat verka lika.

I följande tabell, också öfver verkan af baryt, dels ensam dels med tillsats af bariumnitrat, ha koefficienterna, sannolikt af en tillfällighet, obetydligt högre värden, men resultatet — af neutralsaltets verkan — är detsamma som i föregående tabeller.

TABELL 46 (Baryt och bariumnitrat).

$a = b = 0,01497$. $V = 70,25$ ccm.

t	x	n	c
32	0,00359	0,00	0,660
364	0,01157	0,00	0,625
32	0,00349	0,025	0,635
364	0,01144	0,025	0,595

δ) Att *kali och kalk* i det närmaste ha samma verkan som natron (antagligen förefinnes väl liksom mellan natron och baryt en viss, om än obetydlig, skillnad i verkningsgraden), visa följande tabeller, som hämtats från förut publicerade mätningar (l. c. sid. 347—348; c_{Arg} betyder den konstant, som fås ur titrering med silfverniträt enl. Mohr).

TABELL 47 (Natron).

$a = b = 0,02484$. $V = 37,85$ ccm.

t	x	c	c_{Arg}
10	0,00342	0,64	0,61
20	0,00598	0,64	0,61
40	0,00927	0,60	0,61
80	0,01326	0,58	0,59

TABELL 48 (Kalk).

$a = b = 0,01078$. $V = 82,43$ ccm.

t	x	c
(25	0,00182	0,75)
51	0,00269	0,61
90	0,00390	0,58
172	0,00555	0,57

TABELL 49 (Kali).

 $a = b = 0,02404. \quad V = 39,75 \text{ ccm.}$

t	x	c
10	0,00311	0,62
20	0,00530	0,59
40	0,00849	0,57

Koefficienterna aftaga snabbare än i föregående serier. Extrapoleras till tiden $t = 0$, ge alla tre tabellerna (47—49) $c_0 = 0,70$ ungefär.

Ann. Jag har som regel underlåtit att företaga denna extrapolation, då den ju, äfven i gynnsamma fall, alltid ger osäkra värden. Det har synt mig bättre att om möjligt välja försökstiderna så, att det första af profven motsvarar $\frac{1}{5}$ af omsättningen, det andra $\frac{2}{5}$ osv., hvarigenom jämförliga siffror kunna erhållas. I hvarje fall måste extrapolation anses meningslös, om vid tiden $t = 1 \text{ min.}$ (eller $t = \frac{1}{2} \text{ min.}$) hälften af klorhydrinen är förbrukad! Dylika extrapolationer förekomma dock i Evans' nämnda arbete.

En af föreliggande arbetes uppgifter var ju — se sid. 11 — att söka konstatera, om ej, äfven vid neutrala klorhydriner i vissa fall, olika alkalier inbördes kunde förete olikheter i sin verkan allt efter klorhydrinens i fråga natur. Enligt ofvanstående undersökning finnes det vid etylénklorhydrinen en viss differens mellan natron och baryt, en differens, som är af så mycket större intresse, som en dylik ej kunde påvisas vid monoklorhydrinen. Då det möjligen skulle kunna anmärkas, att den kinetiska behandlingen af monoklorhydrinen och etylénklorhydrinen är omständigare, än strängt taget är nödvändigt, och att ofvanstående resultat kunde ha vunnits med mindre arbete, vill jag här påpeka, att det var af en viss vikt, att ett par substanser kinetiskt någorlunda genomarbetades, äfven ur den synpunkten, att dessa undersökningar ha ett praktiskt-preparativt intresse, såsom nedan ytterligare skall framhållas.

4. α - α_1 -Diklorhydrin.



Här äro återgifna de försök, som anstälts med ett preparat från Kahlbaum (ur glycerin). Af senare undersökningar har framgått, att detta ej varit fullt fritt från den andra isomeren¹. Föreningen är emellertid obetydlig och utan inverkan på de resultat, som här i första hand äro af intresse: de olika alkaliernas inverkan. Hvarje studium af reaktionsmekanismen är här på grund af den stora sönderdelningshastigheten utesluten.

¹ Se dock Markownikows uppfattning sid. 46.

Preparatet visade efter några fraktioneringar kokpunkten 78° vid 22 mm.

Analys: Efter sönderdelning med alkali förbrukade 0,1381 gr. 21,24 ccm 0,1000-normalt silfverniträt.

	Funnet:	Beräknadt:
Cl	54,54 %	55,0 %

Med anledning af sina försök med denna förening anmärker EVANS, som erhöll under reaktionens lopp *stigande* hastighetskoefficienter, att denna omständighet möjligtvis kunde förklaras ur försöksfel, i det — vid större volymer på lösningen än här användts — det vid reaktionen frigjorda värmets icke genast afledes och därigenom verkade höjande på reaktionshastigheten. Då det af honom använda preparatet var framställt af glycerin och svafvelklorur¹, borde väl dess renhetsgrad motsvara det af mig använda, som lämnade svagt sjunkande koefficienter, och i enlighet härmed hans gifna förklaring vara riktig. (Höjningen af koefficienterna är afsevärd.)

Vid ett enligt annan metod framställt preparat (se nedan sid. 46), erhöll jag emellertid koefficienter, som praktiskt voro oklanderliga, och det ligger då närmast till hands att anse dem som riktiga (och det använda preparatet fritt från isomeren), då de dels genomsnittligt äro större, dels med här använd försöksmetod fenomen af nämnda art (*stigande* af koefficienterna) ej någonstädes iakttagits.

a) *Försök med baryt* (Tab. 50—51).

TABELL 50.

$a = b = 0,007594$. $V = 118,31$ ccm.

t	x	c
2	0,00399	73,0
3	0,00465	69,4
5	0,00546	67,2
9	0,00621	65,9

TABELL 51.

$a = b = 0,007226$. $V = 117,88$ ccm. $[\text{BaCl}_2] = 0,0175$ mol.

t	x	c
2	0,00362	69,6
3	0,00425	65,8
5	0,00507	65,3
9	0,00582	63,4

b) *Försök med natron* (Tab. 52—53).

TABELL 52.

$a = b = 0,007624$. $V = 116,55$ ccm.

t	x	c
2	0,00405	74,1
3	0,00480	74,2
5	0,00546	66,4
9	0,00623	65,4

TABELL 53.

$a = b = 0,007065$. $[\text{NaCl}] = 0,0204$ norm. $V = 116,04$ ccm.

t	x	c
2	0,00362	74,6
3	0,00432	74,1
5,45	0,00520	72,4
9	0,00575	68,7

Extrapolerar man till tiden $t = 0$, erhålles ett värde, som något *öfverstiger* det af EVANS (också genom extrapolation) erhållna.

De båda här använda alkaliernas inverkan är praktiskt taget densamma (jfr dock verkan af klorbarium och klornatrium).

¹ Lieb. Ann. **168**, 42 (1873).

5. α - β -Diklorhydrin.

Föreningen framställdes genom addition af klor till allylalkohol i hufvudsaklig öfverensstämmelse med H. HÜBNER och K. MÜLLER¹. De lägga särskild vikt vid, att allylalkoholen skall vara väl torkad. Jag fann, att handelsvaran direkt lät använda sig för ändamålet. Den erhållna produkten af klorens inverkan på allylalkohol sattes för att befrias från det mesta klorvätet i vacuum med kali, tvättas slutligen med litet vatten, torkas och rectificeras. 100 gr. allylalkohol ge 60—70 gr. destillerad klorhydrin, oberoende af om man använder lösningsmedel (CCl_4) för allylalkoholen eller ej. Kokpunkt: 184,9—185°,4 vid 769 mm (korr.), (Hübner och Müller: 184°). Spec. vikt vid 20° = 1,359.

Analys: 0,1661 gr. substans förbrukade efter sönderdelning med alkali 24,44 ccm 0,1051 norm. silfverniträt, och 0,3687 gr. substans gaf vid förbränning 0,1616 gr. vatten och 0,3770 gr. kolsyra.

	Cl	C	H
Beräknadt:	55,00 %	27,92 %	4,69 %
Funnet:	54,84 »	27,89 »	4,90 »

Evans har gjort några kinetiska försök med en förening, som var framställd ur allylklorid och hypoklorit och hade en kokpunkt af 182—182°,5 vid 738 mm. Angående konstitutionen af den förening, som härvid bildas, ha olika meningar varit rådande. H. VON GEGERFELT² synes ha gjort de första egentliga försöken att bestämma dess konstitution. Då den bildade råprodukten destillerade tämligen fullständigt mellan 180—183°, drog han den slutsatsen, att α - α_1 -föreningen praktiskt taget ej var närvarande. Han bestämde dess spec. vikt till 1,355 vid 17°,5. L. HENRY oxiderade den³ till α - β -diklorpropionsyra, hvarmed dess konstitution ansågs bevisad. Senare säger Henry⁴, som svar på en anmärkning af M. TIFFENEAU⁵, att det ej är uteslutet, att vid addition af hypoklorit till allylklorid äfven α - α_1 -formen bildas. Dock håller han för troligt, på grund af förutvarande klors inflytande, att hydroxylen hufvudsakligen anlagras vid CH_2 -gruppen.

Frågan huruvida den genom addition af klor till allylalkohol erhållna produkten är enhetlig (brom till allylalkohol ger två isomerer⁶), och i hvilka proportioner de båda isomererna bildas vid addition af hypoklorit till allylklorid, torde genom de kinetiska försöken nedan vara afgjord. Här anföres först ett utdrag ur Evans tabell för » α - β -diklorhydrin» ($a = b = 0,01$, $T = 24°,5$).

¹ Lieb. Ann. **159**, 179 (1871).

² Dito **154**, 247 (1870).

³ Berichte **7**, 414 (1874).

⁴ Centr. bl. 02 I 1316.

⁵ Centr. bl. 02 I 1092

⁶ A. Bigot. Ann. chim. phys. [6], **22**, 445 (1891).

TABELL 54 (enl. Evans).

t	$\frac{x}{a-x}$	ac
0,5	0,1514	0,30
1	0,2755	0,27
2	0,4738	0,23
3	0,6642	0,22
5	0,9574	0,19
7	1,190	0,17

(Evans finner själf genom extrapolation till $t = 0$ $c_0 = 32$.) Då trots öfverensstämmelsen i kokpunkter de kinetiska bestämningarna på » α - β -diklorhydrin» gåfvo så olika resultat (jfr koefficienterna nedan), syntes det ej osannolikt, att en preparatförväxling från nämnde autors sida ägt rum, hvarför jag (se nedan sid. 44) äfvenledes bestämt sönderdelningshastigheten för ett af mig ur hypoklorit och allylklorid framställt preparat.

Försöksmetodens användbarhet undersöktes på följande sätt. Att den bildade epiklorhydrinens förmåga att addera syror här kan försummas, visade ett försök, i hvilket ($a = b = 0,00765$) efter c:a 1,400 minuter hade förbrukats 8,17 ccm 0,1-norm. natron, om τ var = 2 min. (se tab. 4), men 8,13 ccm, om $\tau = 12$ min. Att den fria luftvolymen i kärlen ej hade något inflytande, om den ej uppgick till större värden, än hvad som här användts, visades genom särskilda försök, verkställda vid olika koncentrationer och analoga med dem i tab. 6 ofvan, hvarför det får anses öfverflödigt att här återgifva dem.

Försök med baryt (Tab. 55—56).

TABELL 55.

$a = b = 0,03329$. $V = 29,57$ ccm.

t	x	c
20	0,00672	0,38
52	0,01208	0,33
115 ¹	0,01669	0,33
300	0,02638	0,38

TABELL 56.

$a = b = 0,008270$. $V = 119,61$ ccm.

t	x	c
64	0,00156	0,44
114	0,00236	0,42
340	0,00437	0,40
910	0,00648	0,48

Koefficienterna falla något mot midten för att sedan åter stiga. Då reaktionskoefficienten för α - α_1 -diklorhydrin är mer än 150 gånger större, är det ju tydligt, att det af mig använda preparatet blott kan innehålla denna förening spårvis. Det af Evans framställda däremot består, om vi sätta koefficienten för α - α_1 -föreningen till 75 och vidare antaga det af Evans extrapolerade begynnelsevärdet 32 för hans preparat, till ungefär hälften ($\frac{3}{8}$) af α - α_1 -föreningen. Härvid antages då, att man i begynnelseögonblicket kan försumma α - β -föreningens reaktion vid sidan om α - α_1 -föreningens, Koefficienterna sjunka i början liksom vid öfriga klorhydriner. (Möjligt är också, att detta förorsakas af närvaron af ett spår α - α_1 -förening.) Att den stiger

¹ I detta försök var $a = 0,03099$, $V = 28,61$ ccm.

mot slutet beror på den bildade epiklorhydrinens reaktion med alkali, som går ungefär 20 gånger långsammare än hufvudreaktionen (se nedan sid. 39). Vid α - α_1 -föreningens reaktion med alkali kan den tydligen ej göra sig märkbar. Då här äfven andra komplikationer äro tänkbara -- direkt utbyte af klor mot hydroxyl -- har jag ej ansett det löna mödan att göra mer än de nödvändigaste försöken. Ett par af följande tabeller innehålla kontrolltitreringar med silfverniträt, hvarvid de mot c_{arg} svarande värdena på x ej äro angifna.

b) *Försök med natron* (Tab. 57—59).

TABELL 57.

a. = b = 0,08131. V = 29,69 ccm.			
t	x	c	$c_{\text{Arg.}}$
21	0,00634	0,39	0,40
51	0,01102	0,34	0,35
129	0,01809	0,34	0,36
315	0,02495	0,40	—

TABELL 58.

a = b = 0,007647. V = 119,58 ccm.			
t	x	c	$c_{\text{Arg.}}$
46	(0,00124	0,55)	0,49
100	0,00182	0,41	0,41
180	0,00264	0,38	0,38
310	0,00356	0,37	0,37
497	0,00454	0,38	0,39
905	0,00579	0,45	0,45
1,385	0,00656	0,57	0,59

Ofverensstämmelsen mellan den alkalimetriska och den argentometriska titreringen lämnar intet öfrigt att önska. Baryt och natron verka inom försöksfelen lika, och vid båda uppträda variationer i koefficienterna vid olika koncentrationer med störst värden i utspädd lösning.

TABELL 59.

a = b = 0,03219. V = 30,10 ccm. [NaCl] = 0,033 norm.

t	x	c
24	0,00711	0,37
50	0,01149	0,34
127	0,01887	0,34
301	0,02550	0,39

Klornatrium har i denna koncentration ej någon (åtminstone nämnvärd) effekt.

c) *Försök med kalk.*

TABELL 60.

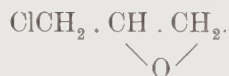
a = b = 0,02390. V = 40,68 ccm.

t	x	c
25	0,00430	0,37
86	0,00944	0,32
285	0,01675	0,34

Huruvida det här för kalk erhållna något lägre värdet på reaktionskoefficienten möjligen är att tillskrifva försöksfel, har jag ej ansett nödvändigt att söka utröna, då ju i allmänhet ej kalken kommit till användning vid de neutrala klorhydrinerna.

Anm. Reaktionskoefficienterna är blott beräknade med två decimaler, en noggrannhet, som emellertid här får anses som fullt tillräcklig.

6. Epiklorhydrin.



Preparatet (från Kahlbaum) visade efter dubbel rectifikation kokpunkten 115°,4 vid 764 mm.

Analys: 0,1761 gr. substans förbrukade efter sönderdelning med alkali 18,97 ccm 0,1000-norm. silfverniträt.

	Funnet:	Beräknadt:
Cl	38,20 %	38,34 %

Försöklösningarna visade efter neutralisation med alkali efter någon tid åter alkalisk reaktion (motsvarande en till två droppar 0,1-norm. alkali för hvarje lösning). Denna egenskap hos epiklorhydrinen att bemäktiga sig klorjoner från saltet och vätejoner från vattnet, försvinner, sedan den en tid stått i *sur* lösning, emedan då epiklorhydrinen relativt snabbt öfvergår i α -monoklorhydrin genom vattenaddition.

Den hastighet, hvarmed klorväte adderas, visas af följande. Vid 25°,0 motsvarade 10 ccm af en lösning af ekvivalenta mängder epiklorhydrin och saltsyra:

1	vid t = 0	timmar	2,20	ccm	0,108-norm. baryt
2	»	t = 6,5	»	2,06	» » » »
3	»	t = 30	»	1,90	» » » »

a) Försök med baryt (Tab. 61—62).

TABELL 61.

a = b = 0,03181. V = 28,33 ccm.

t	x	c
390	0,00759	0,0253
845	0,01359	0,0277
1425	0,01782	0,0281
4275	0,02580	0,0316

C₀ = c:a 0,024.

TABELL 62.

a = b = 0,01316. [BaCl₂] = 0,0148-molar. V = 68,32 ccm.

t	x	c
550	0,00244	0,0314
1755	0,00567	0,0327
3345	0,00806	0,0359
7535	0,01070	0,0438

C₀ = c:a 0,030.

b) *Försök med natron* (Tab. 63—64).

TABELL 63.

$a = 0,02311.$ $b = 0,03130.$ $V = 39,00$ ccm.				
t	x	a — x	b — x	c
246	0,00416	0,01895	0,02714	0,0276
842	0,01015	0,01296	0,02115	0,0270
1422	0,01372	0,00939	0,01758	0,0278
4270	0,01982	0,00329	0,01148	0,0271
				C = 0,0274

Vid öfverskott af bas erhålles sålunda en tadellös konstant, medan detta ingalunda är fallet vid öfverskott af klorhydrin.

TABELL 64.

$a = 0,03453.$ $b = 0,02261.$ $V = 36,00$ ccm.				
t	x	a — x	b — x	c
365	0,00619	0,02834	0,01642	0,0281
1062	0,01300	0,02153	0,00961	0,0303
1795	0,01694	0,01759	0,00567	0,0311
3203	0,02054	0,01399	0,00207	0,0390

$$C_0 = C:a \ 0,027.$$

Olika alkalier ha sannolikt samma verkan. Huruvida det ur tab. 62 erhållna högre värdet skall antagas bero på koncentrationsändringen eller neutralsaltets verkan, är oafgjordt. Højningen af koefficienterna mot slutet af reaktionen (und. tab. 63) kan åtminstone delvis förklaras ur en samtidig sekundär reaktion, addition af vatten till epiklorhydrinen under bildning af monoklorhydrin, hvilken sedan mycket snabbt sönderdelas af alkali. Vid monobrombärnstenssyrans alkaliska sönderdelning påträffade Hr. JOHANSSON¹ liknande förhållanden (samtidiga mono- och bimolekylära reaktioner), och han påpekar där, att ett öfverskott af alkali verkar så, att »gången i konstanterna» försvinner, i det den bimolekylära reaktionen gynnas på den monomolekyläras bekostnad (se här tab. 63). Dessa försök visa också, att i alkalisk lösning (och neutral) epiklorhydrinen endast helt långsamt adderar vatten.

Olikheten mellan denna reaktion och de egentliga klorhydrinernas, såväl hvad koefficienternas utseende som storhetsordning beträffar, är emellertid i ögonen fallande.

7. Glycerinklorhydrinernas bildningssätt.

a) Inledning.

Såsom ofvan i ett par fall har visats, lämnar den alkaliskt-kinetiska metoden synnerligen skarpa resultat, då det gäller att bestämma sammansättningen af en

¹ Zeitschr. phys. Chem. **81**, 574 (1913).

blandning af isomera klorhydriner. Det var af ett stort intresse att utsträcka dylika undersökningar till andra fall än i det föregående behandlade, hvarvid jag då valt bildningen af glycerinens enkla och dubbla klorhydriner. De för tre af dem i rent tillstånd redan föreliggande reaktionskoefficienterna utgjorde grundvalen för bestämningarna.

I själfva verket ha problem af denna art — bestämning af hvilka isomerer, som bildas vid addition af hypoklorit till etylénkolväten eller af klorväte till glycider — sedan åtskilliga årtionden varit föremål för många undersökningar. Det ligger utom ramen för detta arbete att lämna en historik öfver dessa, då de i detta kapitel beskrifna försöken ej beröra rena kolväten (eller inre etrar), om hvilkas förhållande till hypoklorit (resp. klorväte) striden mest har stått ¹, utan föreningar af blandad typ. Några antydningar må vara tillfyllest.

Åtskilliga regler ha uppställts, med hvilkas hjälp man på förhand skulle kunna bestämma, hvilken isomer som bildades under bestämda betingelser. Här må som exempel nämnas Krassuski's ² regel: Vid addition af hypoklorit till etylénkolväten går hydroxylen till den vätefattigare kolatomen, samt Silvas ³ regel: Vid klyfning af en blandad eter med klorväte adderas halogenen till den mindre gruppen. Det må vara tillräckligt att af dem, som arbetat med dessa problem, nämna namnen L. HENRY ⁴, V. MARKOWNIKOW ⁵, K. KRASSUSKI ⁶, A. MICHAEL ⁷, J. NEF ⁸ och M. TIFFENEAU ⁹.

Identifieringsmetoderna voro dels af fysikalisk art: kokpunkter, spec. vikter o. s. v., dels af kemisk: oxidation, vattenafspjälkning, reduktion o. s. v., hvarvid senare författare bemödat sig att i största möjliga utsträckning arbeta kvantitativt. Om de kemiska metoderna säger emellertid A. Michael ¹⁰ (på tal om ett dylikt fall: klorvätets inverkan på propylénoxid och propénalkohol), att man på kemisk väg ej kan förete bevis för förhandenvaron af en ringa förorening af den ena af de bildade formerna. Att döma af hans på detta ställe publicerade siffror synas de fysikaliska metoderna ej heller vara särskildt tillfredsställande.

En god öfversikt af en del af de kemiska metoderna och de svårigheter, som vid deras tillämpning möter, ger följande citat från M. TIFFENEAU och E. FOURNEAU ¹¹ af ett tämligen sent datum: »La détermination de la constitution des halo-hydrines a toujours présente de si grandes difficultés que, aujourd'hui encore, la structure des produits d'addition des acides hypochloreux et hypoiodieux sur les divers carbures éthyleniques n'est pas définitivement élucidée.

¹ Dock äfven bildning af klorhydriner ur glykoler.

² Centr.-bl. 1901 I 995.

³ Ann. chim. phys. [5] 7, 429 (1876).

⁴ Afhandl. mest i Bull. Acad. roy. Belgique under 30 års tid (till ung. 1906).

⁵ Centr.-bl. 1876, 2.

⁶ Dito 07 II, 1319.

⁷ Afhandl. i Berichte (t. ex. 39, 2785 (1906)) och Journ. f. prakt. (t. ex. [2], 60, 454 (1899)).

⁸ Lieb. Annal. 335, 191 (1904).

⁹ T. ex. C. r. 134, 774 (1902).

¹⁰ Berichte 39, 2785 (1906).

¹¹ Bull.-Soc. Chim. France [4], XIII, 971 (1913).

Les méthodes d'oxydation tout d'abord proposées par Henry, pour les chlorhydrines, ne paraissent pas fournir de résultats probants; en tout cas, elles ne sont pas applicables aux chlorhydrines aromatiques, ni aux iodhydrines en général.

Vis-à-vis des iodhydrines (La plupart des chlorhydrines étant transformables en iodhydrines par l'action de l'iodure de potassium, une telle réaction pourrait être généralisée), l'azotate d'argent paraît constituer un reactif précieux pour l'établissement de la constitution de certaines d'entre elles; mais avec les iodhydrines aromatiques, et peut-être également avec d'autres, l'azotate d'argent donne souvent lieu à des réactions transpositrices, ce qui rend impossible toute conclusion objective.

Quant à la méthode de réduction des halohydrines, après éthérisation préalable de la fonction alcool, méthode appliquée par l'un de nous¹ à quelques iodhydrines, elle paraît fournir des résultats excellents, mais son emploi n'a pas encore été généralisé». Svårigheten ligger härvid i esterifieringen af alkoholgruppen. Författarna omnämna vidare halogenhydrinernas reaktion med vissa aminer, hvarvid i *allmänhet* den uppkommande aminoalkoholen har kväfvat på den plats, halogenen förut intog. Längre ned visa emellertid författarna, att ett par isomera jodhydriner ge samma aminoalkohol.

Det är i själfva verket förvånande, att ej den redan af VAN'T HOFF² föreslagna kinetiska metoden kommit mera till användning för lösande af isomerisfrågor, sådana som de nyss nämnda. En kinetisk undersökning är i själfva verket, sedan man förvärfvat sig den nödiga tekniken, mycket bekvämare och snabbare än en organiskt-preparativ samt ger, åtminstone i de fall, där den af mig pröfvats, ojämförligt skarpare resultat än dessa och de förut sid. 41 nämnda fysikaliska metoderna. Vid undersökningen af α -monoklorhydrinen har redogjorts för användningen af den alkaliskt-kinetiska metodens praktiska tillämpning. Nedan följa ytterligare fyra exempel på dess användning. I de fall, då ingen af isomererna är känd i rent tillstånd, torde användningen af vissa allmänna lagbundenheter, såsom t. ex. att en primärt bunden kloratom reagerar fortare än en sekundärt bunden o. s. v., kunna tjäna som ledning.

b) Addition af hypoklorit till allylalkohol.

Verkställdes först af L. HENRY (enl. HANRIOT i Bull. Soc. Chim. t. XXII, 287) och senare af M. HANRIOT³. De kommo båda till den uppfattningen, att β -monoklorhydrin bildas. Dock håller Hanriot ej detta för alldeles säkert. (Emellertid fann han dess kokpunkt identisk med den ur glycerin framställa β -föreningens.) Henry vill däremot⁴ söka göra troligt, att dess konstitution är bevisad (reduktion). Denna uppfattning synas också R. WEGSCHEIDER och F. ZMERZLIKAR⁵ haft, som

¹ Tiffeneau, Ann. chim. phys. (8), **10**, 350 (1907).

² VAN'T HOFF-COHEN, Studien zur Chem. Dynamik (1896, sid. 118).

³ Ann. chim. phys. [5], **17**, 76 (1879).

⁴ Centr.-bl. 1897 I, 741.

⁵ Dito 1913 II, 1128.

användt ur allylalkohol erhållen monoklorhydrin för framställning af glycerinens symmetriska monoacetin.

Vid min framställning af klorhydrinen arbetade jag enligt det af Hanriot lemnade receptet med en obetydlig, af sistnämnda författare använd modifikation. Den erhållna produkten destillerade vid 13 mm vid 120° mycket konstant (kokp. ej korr.; fri låga). Hanriot uppger 145—146° vid 2 cm.

Analys: I: 0,2305 gr. substans förbrukade efter sönderdelning med alkali 20,00 ccm 0,1045 norm. silfverniträt.

II¹: 0,1944 gr. substans gäfvö 0,1100 gr. vatten och 0,2316 gr. kolsyra.

	Beräknadt:	Funnet:
Cl	32,09 %	32,15 %
H	6,38 »	6,33 »
C	32,58 »	32,49 »

Först bestämdes sönderdelningshastigheten med alkali för hela den erhållna substansmängden.

TABELL 65 (Natron).

a = b = 0,01366. V = 69,96 ccm.

t	x	c
3	0,00335	7,92
8	0,00596	7,09
15	0,00771	6,32
54	0,01009	3,83

Den bildade föreningen har, enligt hvad hastighetskoefficienten anger, ungefär samma sammansättning som handels » α -monoklorhydrin» (jfr tab. 8). Det är möjligt, att proportionerna mellan de båda föreningarna växla något med försöksbetingelserna, *men ren β -klorhydrin lär väl ej under några omständigheter bildas!* Att förhållandena äro analoga med ofvan vid monoklorhydrin beskrifna, visar också följande: Hufvudportionen uppdelades genom *en* destillation med en 5-kulors återloppskylare i två fraktioner: dels några gram af det lägst kokande (I), dels det högst kokande (II) ($\frac{2}{3}$ af hela portionen).

Analys på I: 0,1989 gr. substans förbrukade efter sönderdelning med alkali 17,29 ccm 0,1047 norm. silfverniträt.

Analys på II: 0,2714 gr. substans förbrukade likaledes 23,46 ccm 0,1047 n silfverniträt.

	Beräknadt:	Funnet:
I Cl	32,09 %	32,27 %
II »	»	32,09 »

¹ Klorbestämning på hufvudportionen, kol och väte på den fraktion, som användts i tab. 67.

Fraktion I.

TABELL 66 (Natron).

a = b = 0,01346. V = 69,79 ccm.

t	x	c
3	0,00378	9,67
8	0,00668	9,15
15	0,00849	8,47
54	0,01097	6,06

Fraktion II.

TABELL 67 (Natron).

a = b = 0,01356. V = 69,88 ccm.

t	x	c
3	0,00299	6,96
8	0,00538	6,06
15	0,00706	5,34
54	0,00932	3,00

Att den vid addition af hypoklorit till allylalkohol erhållna produkten utgöres af en blandning af två isomerer, är tydligt. För att kunna afgöra, i hvilka proportioner de förekomma, är det nödvändigt att känna reaktionskoefficienten för ren β -förening. Det har ej saknats försök (WEGSCHEIDER) att framställa denna på andra sätt än det ofvan angifna. Här må omnämnas en metod, som synts mig möjlig, fast den ännu ej gifvit positiva resultat. α - α_1 -Diklorhydrin (*ren*, ur epiklorhydrin, se nedan) öfverföres i α - α_1 -diacetin genom upphettning med natriumacetat¹, diacetinen esterifieras med klorväte enligt M. DARZENS² (WEGSCHEIDER har för denna operation använt svafvelklorur, hvarvid emellertid flera produkter uppstå), och det erhållna β -klorhydrindiacetatet hydrolyseras på lämpligt sätt (exempelvis med metylalkoholisk salt-syra). Emellertid synas, enligt flera af mig verkställda försök, ej heller på detta sätt enhetliga produkter uppstå.

c) Addition af hypoklorit till allylklorid.

Syntesens historik är i korthet lämnad å sid. 36 och 37, där också EVANS' mätning med den af honom erhållna produkten är återgifven. Som ofvan påpekats, förelåg emellertid möjlighet, att preparatförväxling ägt rum, hvarför här en serie verkställts med en enligt den af H. GEGERFELT³ beskrifna metoden framställd substans. En blick på tab. 54 visar, att mätningen af Evans blott utsträckts till ungefär half omsättning, hvilket för ifrågakommande ändamål ej var fullt tillfredsställande.

Råprodukten kokade nästan utan återstod inom två graders intervall, och den till serien nedan använda, ytterligare två gånger destillerade produkten vid 182°—182,5° (776 mm, term. korr., i ångan). Den hade neutral reaktion.

Analys: 0,1675 gr. förbrukade efter sönderdelning med alkali 24,74 ccm 0,1047-norm. silfverniträt.

Cl. Beräknadt: 55,00 %. Funnet: 54,84 %.

TABELL 68 (Natron).

a = b = 0,01347. V = 69,80 ccm.

t	x	c
4	0,00476	10,1
12	0,00524	3,94
60	0,00624	1,07
418	0,01001	0,514

¹ Wegscheider och Zmerzlikar l. c.² C. r. 152, 1314 (1911).³ Berichte 6, 720 (1873).

Resultatet är otvetydigt. Extrapoleras till $t = 0$, blir $c_0 = 25$, alltså i någorlunda öfverensstämmelse med Evans, som har $c_0 = 32$. Det är därför märkligt, att den af honom för half omsättning $\left(\frac{x}{a-x} = 1,2\right)$ funna konstanten ännu är så stor som 17, medan den här är mindre än 1!

d) Addition af klorväte till glyceringlycid.

Så vidt jag kunnat finna, är A. BIGOT¹ den ende, som undersökt inverkan af syror (klor-, blom- och jodväte o. s. v.) på glyceringlycid. Han erhöll med klorväte en monoklorhydrin, som kokade vid 125° vid 8 mms tryck, och har, utan att egentligen uppgifva skälen, tillskrifvit den α -konstitution.

Syntesen utfördes på följande sätt: 9 gr. glycid löstes i absolut eter, och torrt klorväte inleddes i en långsam ström under ett par timmars tid (kylning med vatten). Härunder grumlas vätskan och delar sig slutligen i två skikt. Då det undre skiktet ej mer ökades, afbröts klorväteströmmen, hvarpå efter några timmar etern afdestillerades i vacuum och återstoden ställdes med alkali i vacuum. Redan råprodukten visade konstant kokpunkt: 129° vid 19 mm. (ej korr.).

Analys å två gånger destillerad substans (6 gr.): 0,2447 gr. förbrukade, sönderdeladt med alkali, 21,15 ccm 0,1045-norm. silfvernitratt.

Cl Beräknadt: 32,09 %. Funnet: 32,03 %.

Försök med natron (Tab. 69—70).

TABELL 69.

$a = b = 0,01365$. $V = 69,95$ ccm.

t	x	c
2	0,00302	10,4
5	0,00550	9,89
15,5	0,00897	9,06
38	0,01093	7,75

TABELL 70.

$a = b = 0,00697$. $V = 145,57$ ccm.

t	x	c
4	0,00167	11,3
10	0,00296	10,6
27	0,00445	9,38
70	0,00556	8,09

Renhetsgraden motsvarar ungefär fraktion IV i tab. 11 sid. 22. I hvarje fall är det ej ren α -monoklorhydrin, som uppkommer vid addition af klorväte till glyceringlycid.

e) Addition af klorväte till epiklorhydrin.

Redan M. REBOUL², som först försökte denna framställningsmetod för diklorhydrin, anmärker i förbigående, att den erhållna produkten visade en ovanligt konstant kokpunkt. Samma anmärkning göra bl. andra också H. HÜBNER och

¹ Ann. chim. phys. [6], **22**, 487 (1891).

² Ann. chim. phys. [3], **60**, 5 (1860).

K. MÜLLER¹, som säga: »Man hat selten Verbindungen, die beständiger sieden als diese.» Att reaktionen mellan klorväte och epiklorhydrin gaf upphof åt blott en förening, synes man sålunda från början ha varit ense om. Vid inverkan af klorväte på glycerin i isättiklösning skulle däremot två föreningar bildas. Medan några författare (B. TOLLENS², MÜLLER och HÜBNER³) ville identifiera dessa med de båda isomera diklorhydrinerna och bevisa detta genom analyser (Müller och Hübner), lyckades V. MARKOWNIKOFF⁴ ur de högre kokande fraktionerna, som reagera de trögare med alkali, isolera en acetodiklorhydrin. Han sökte också genom oxidationsförsök ådagalägga, att ingen α - β -diklorhydrin fanns i reaktionsprodukten. Antagligen innehåller den mellan 174—184° kokande delen alla tre föreningarna.

Hübner och Müller ha³ beskrifvit syntesen ifråga: epiklorhydrin behandlas först med konc. saltsyra, sedan med gasformig, hvarpå värmes, utsaltas, torkas och destilleras. Följande sätt ger emellertid också tillfredsställande resultat: Till 2½ volym konc. saltsyra, som hålles kyld med kallt vatten, sättes långsamt 1 volym epiklorhydrin. Efter c:a ¼ timme utspädes med vatten samt extraheras några gånger med eter. Epiklorhydrin ger enligt denna metod ungefär sin lika vikt diklorhydrin. Kokp. 175,5—176°,0 (termometer i ångan, korr.) vid 773 mm.

Analys: 0,2066 gr. förbrukade efter sönderdelning med alkali 30,51 ccm 0,1047-norm. silfverniträt, och 0,1135 gr. gäfvos vid förbränning 0,0496 gr. vatten och 0,1157 gr. kolsyra.

	Beräknadt:	Funnet:
Cl	55,00 %	54,83 %
C	27,91 »	27,80 »
H	4,69 »	4,89 »

I följande tabeller (71—72) visas sönderdelningshastigheten i alkalisk lösning.

Försök med natron.

TABELL 71.

a = b = 0,01310. V = 69,49 ccm.

t	x	c
1	0,00642	73,3
2	0,00867	74,7
3,5	0,01013	74,4
7	0,01135	70,7

TABELL 72.

a = b = 0,006545. V = 144,88 ccm.

t	x	c
1	0,00226	80,5
2	0,00330	77,9
5	0,00468	76,7
10	0,00547	77,7

Tabellerna 71 och 72 visa praktiskt taget oklanderliga koefficienter af andra ordningen, hvarvid dock är att märka, att mätningarna egentligen blott ligga på senare hälften af omsättningen, och att därför denna substans mycket väl skulle kunna — om reaktionen kunde undersökas i hela sitt förlopp — uppvisa samma

¹ Lieb. Ann. **159**, 176 (1871).

² Zeitschr. für Chemie 1869, 174 (enl. Markownikoff).

³ L. c.

⁴ Lieb. Ann. **208**, 352 (1881).

sjunkande af koefficienterna som de öfriga klorhydrinerna. Koefficienterna stiga också med utspädningen, här som annorstädes vid dessa substanser. I hvarje fall är den ur epiklorhydrin och saltsyra beredda α - α_1 -diklorhydrinen fri från isomeren, ty redan spår af denna borde vara märkbar i hastighetskoefficienten, som för den osymmetriska formen är så betydligt mycket mindre. Den till mätningarna sid. 34 använda är däremot ej fullt ren. Om vid denna α - β -föreningen eller något acetyl-derivat utgör föroreningen, kan ej afgöras, beror för öfrigt också på framställningsmetoden.

I här undersökta fall förhålla sig additionerna af klorväte till glycidier och af hypoklorit till etylénföreningar väsentligt olika. Klorvätet anlgrade sig så, att en eller åtminstone i det allra närmaste endast en af de möjliga isomererna uppstod, medan hypoklorit och omättade föreningar gäfvö blandningar, som innehöllo dessa i något så när lika mängder. J. NEF har ¹, med anledning af en undersökning af reaktionen mellan propylénoxid och klorväte, uttalat den uppfattningen, att i allmänhet HX anlgras till glycidier och deras derivat *uteslutande* under bildning af α -X-föreningar, en uppfattning, som A. MICHAEL ² bestridt, i det han vid en jämförelse mellan ren $\text{CH}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ och nyssnämnda additionsprodukt fann en differens af 1 grad i kokpunkterna och 2 enheter i tredje decimalen af spec. vikterna. Exemplet är belysande för här mötande svårigheter!

8. Sammanfattning af resultaten.

1) Olika baser ha i stort sedt samma verkan vid de här undersökta fyra neutrala klorhydrinernas alkaliska sönderdelning. Dock förekomma smärre, vid olika substanser mer eller mindre framträdande olikheter i verkningarna af baryt och natron, olikheter, som äro mera utpräglade än fallet är vid esterhydrolysen med olika baser, men dock af underordnad betydelse.

2) Reaktionen mellan de neutrala klorhydrinerna och alkali kan i det närmaste återges med den bimolekylära ekvationen, hvarvid följande är att märka:

a) Reaktionskoefficienterna äro större i utspädd lösning än i mera koncentrerad. Genom tillsats af neutralsalter kunde göras troligt, att i vissa fall dessa variationer berodde på ändringar i basens dissociation.

b) Koefficienterna sjunka under reaktionens lopp med ungefär 10 % af sitt värde (från $x = \frac{a}{5}$ till $x = \frac{4a}{5}$), om de reagerande substanserna äro i ekvivalenta mängder, annars vanligen mindre.

¹ Lieb. Ann. **335**, 191 (1904).

² Berichte **39**, 2785 (1906).

Dessa under a) och b) anmärkta förhållanden, som svårligen finna sin förklaring enbart i basens ändrade dissociationsförhållanden (jfr esterhydrolysen), synas tyda på, att *reaktionsmekanismen ej är den, som af den enklast möjliga formeln angifves*. Då klorhydrinerna äro svagt sura substanser, innehåller deras alkaliska lösning alltid en viss — låt vara obetydlig — mängd klorhydrinanioner, hvilkas sätt och förmåga att reagera äro okända. Att reaktionen mellan alkali och klorhydriner är reversibel torde praktiskt vara utan betydelse. (Undersökningen är i hvarje fall ej verkställd på ett sätt, som gör den lämplig för en rent matematisk utredning af reaktionens mekanism. Härtill skulle erfordrats ett större antal bestämningar i hvarje serie.)

3) Vid inverkan af klorväte på två- eller flervärda alkoholer eller på glycidier och af hypoklorit på omättade föreningar uppkomma produkter, hvilkas sammansättning på rent kemisk väg eller med vanliga fysikaliska metoder är svår att bestämma. Genom alkaliskt-kinetiska försök har i fem fall här uppnåtts skarpa resultat angående sammansättningen af dylika isomeriblandningar, både kvalitativt och i vissa fall äfven kvantitativt¹. Resultaten vöro härvid delvis i strid med äldre åsikter.

I sin lärobok i teoretisk kemi² har W. NERNST under rubriken »Reaktionsgeschwindigkeit und Konstitution» framfört Evans' här ofta citerade arbete: »Über die Abspaltungsgeschw. von Chlorwasserstoff aus Chlorhydrinen und ihre Beziehung zur stereochemischen Konstitution» som ett exempel på en framgångsrik användning af »principen om den intramolekylära reaktionen». Ehuru ju ett problem sådant som det nyss nämnda ligger utanför ramen af detta arbete, kan det kanske med utgångspunkt från här vunna erfarenheter vara skäl att erinra om följande.

Evans fann ett samband mellan reaktionshastigheterna och de afstånd, som de af honom uppställda stereokemiska formelbilderna angåfvo mellan klore och hydroxylen. De med hvarandra jämförda klorhydrinerna ha emellertid ej alltid analog konstitution: i ett fall sitter klore primärt bunden, i ett annat sekundärt o. s. v., en omständighet, som ej kan vara utan inflytande. Den af Evans uppställda rymdformeln gifver också i de flesta fall identiskt samma afstånd mellan klor och hydroxyl för de isomera föreningarna, hvilkas sönderdelningshastigheter dock kunna vara afsevärdt olika.

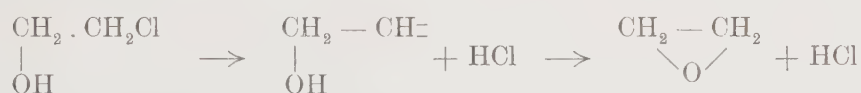
Vidare äro de af Evans' undersökta substanserna, såsom förut påpekats, på ett undantag när (α - α_1 -diklorhydrin) ej rena, enligt hvad reaktionskoefficienterna ge vid handen. Huru pass säkra de slutsatser äro, som kunna dragas ur de erhållna siffrorna, visas t. ex. af nedanstående. Förhållandet mellan reaktions-

¹ Se ofvan sid. 37 och 47.

² 6:te uppl. sid. 567.

koefficienterna vid α - α_1 -diklorhydrins och α - β -diklorhydrins alkaliska sönderdelning hade af Evans bestämts till ungefär $2\frac{1}{2}$, medan ofvan gjorts troligt, att det rätta värdet är 150! Just om dessa säger emellertid Evans: »Der Hauptunterschied zwischen dem α - und β -Dichlorhydrin scheint daher darin zu liegen, dass, während bei dem ersten beide Chloratome ohne innermolekularen Platzwechsel austreten können, in dem zweiten dies nur mit dem einen Chloratome geschehen kann.» Medgifves alltså i anslutning till Evans den *konfigurativa* öfverensstämmelsen, skulle man ju kunna säga, att siffran 150 illustrerar betydelsen af det *konstitutiva* inflytandet, till hvilket, som nämnts, ingen hänsyn tagits. I α - α_1 -diklorhydrinen reagerar en primärt, i α - β -diklorhydrinen en sekundärt bunden kloratom, och skillnaden i deras alkaliska sönderdelningshastighet är lika stor eller större än den, som enligt Evans betingas af stereokemiska förhållanden.

Anm. Kanske bör i ett arbete som detta, hvilket har till föremål reaktionen mellan alkali och klorhydriner, J. NEFS uppfattning om reaktionsmekanismen härvidlag ej blifva onämnd. Vid alkylhaloiders omsättning uppträder enligt honom en metyléndissociation som det primära stadiet. Ta vi som exempel etylénklorhydrinen, blir schemat: ¹



Den primärt bildade oxyetylidenen öfvergår genom intramolekylär omlagring i etylénoxid. »Alkalit tjänar blott till att upptaga halogenvätet». Det förefaller ju från kinetisk synpunkt vara en egendomlig tillfällighet, att det af formlerna ofvan åskådliggjorda förloppet skall kunna återges med ett bimolekylärt schema, som åtminstone vid syrorna ger utmärkt god öfverensstämmelse. Detta talar nästan snarare till förmån för den motsatta hypotesen, att en *addition* (mellan hydroxyl och klorhydrin) är det primära stadiet och det egentliga tidsförloppet ²; den senare fasen vore då sönderfallandet af den bildade additionsprodukten — mer eller mindre momentant.

¹ Lieb. Annal. **318**, 34 (1901) och **335**, 196 (1904).

² (Se också ofvan sid. 48).

IV. Klorhydrinsyror.

1. Inledning.

Den alkaliska sönderdelningshastigheten har bestämts för följande klorhydriner med syrekaraktär: 1) *Kloräpplesyra*, 2) α -oxi- β -klorpropionsyra, 3) α -oxi- β -klorsmörtsyra, 4) α -oxi- β -klorisismörtsyra, 5) α -oxi- β -klorfenylpropionsyra, 6) α -klor- β -oxismörtsyra och 7) α -klor- β -oxifenylpropionsyra. Af dessa är en tvåbasisk, de öfriga enbasiska, och af dessa ha åter fyra klore i β - och två i α -ställning. Bevisen för deras konstitution lämnas vid den speciella redogörelsen för de olika syrorna.

Redan i inledningen till detta arbete har (sid. 7) framhållits de allmänna resultat, till hvilka den kinetiska behandlingen utaf syrorna 1), 2) och 7), förut publicerad i Zeitschr. f. physik. Chem. **81**, 358 (1912), hade ledt: *Den undersökta tvåbasiska syran intog en särställning i förhållande till de båda enbasiska, och de katalytiska fenomenen voro mindre utpräglade vid syran med klore i α - än vid den med klore i β -ställning.*

Den första af dessa allmänna slutsatser hade bekräftats vid en överblick af det från annat håll (Holmberg, Johansson) samlade experimentella materialet (se ofvan sid. 9) öfver »Kationkatalys». Nedan visas dock, att gränsen mellan en- och tvåbasiska syror ej är skarp¹ (jfr kloräpplesyra och α -oxi- β -klorisismörtsyra).

Angående den *senare* slutsatsen tillät detta material ej något bestämdt uttalande, och detta framför allt på grund däraf, att halogensubstituerade syror i allmänhet ej som klorhydrinsyror reagera efter samma reaktionstyp, om halogenen sitter i α -, som då den sitter i β -ställning, och att man ej à priori kunde anse ett slags reaktioner jämförliga med sådana af ett annat slag. Det var därför så mycket mera skäl att just vid de enbasiska klorhydrinsyrorna utsträcka undersökningen så långt, som af praktiska skäl var möjligt².

¹ Skillnaden mellan två- och envärda joners verkningar tyckes dock vara större vid den här undersökta tvåbasiska syran än vid någon af de enbasiska.

² Ursprungligen hade förf. tänkt att låta undersökningen omfatta äfven α -klor- β -oxiisismörtsyra samt α -klor- β -oxipropionsyra, men af skäl, som nedan nämnas, har detta ej låtit sig göra. Relativt lätt tillgängliga äro äfven ett par nitrofenylklormjölksyror. Då emellertid redan fenylklormjölksyrorna själfva sönderdelas så hastigt, att reaktionerna stå på gränsen af det experimentellt mätbara, är detta antagligen i än högre grad fallet med motsvarande nitrerade derivat, eftersom sönderdelningshastigheten i alkalisk lösning stiger med molekylvikten.

En jämförelse mellan de två α -klorsyror på ena och de fyra β -klorsyror på andra sidan med afseende på deras alkaliska sönderdelning bekräftar det ofvan nämnda antagandet om skillnaden mellan de två syretyperna, medan syror af analog konstitution inbördes visa stor öfverensstämmelse. Skarpast är måhända nämnda differens uttryckt däri, att vid α -klorsyror kalk och baryt ha identisk eller i det närmaste identisk verkan, medan vid β -klorsyror kalk alltid verkar starkare, men differensen återfinnes också däri, att ändringarna med koncentrationen af basernas verkningar äro mindre vid de förra än vid de senare. Då α -derivaten äro åtskilligt starkare syror, skulle man möjligen kunnat vänta, att vid de olika syror af samma konstitution kationkatalysfenomenen och dissociationskonstanterna skulle visa ett visst samband, och detta så, att ju större dissociationskonstant, ju mindre utpräglade katalysfenomen. Emellertid är skillnaden i styrka mellan syror af samma typ så ringa, att någon dylik lagbundenhet ej har kunnat fastslås. Af en antydning i denna riktning, nämligen att den af β -klorsyror, som är den svagaste af alla, α -oxi- β -klorisömsyrans, visar de katalytiska egendomligheterna i mest prononcerad form, torde ingen slutsats kunna dragas. Af de båda α -klorsyror har den ena en metyl-, där den andra har en fenylgrupp. De äro emellertid nästan identiskt lika starka, förete också den största likhet sinsemellan.

Anm. Teoretiskt vore en parallellism mellan dissociationskonstant och katalytisk effekt ej mer öfverraskande än det af H. SNETHLAGE¹ vid undersökning af diazoättikesters katalytiska sönderdelning med syror upptäckta sakförhållandet, att kvoten af den *odissocierade syremolekylens* och *vätejonens* katalytiska verkan alltid var större för en syra med större affin.-konstant. Det vore väl då också möjligt, att affinitetskonstanten kvalitativt kunde angifva förhållandet mellan en *odissocierad saltmolekyl* och dess *anions* katalytiska inflytande (låt vara, att man i detta fall har en någorlunda antaglig föreställning om katalysens väsen). Skillnaden mellan den odissocierade syremolekyl och saltmolekyl är blott en atom i en större komplex. — Rent steriskt sedt sammanhänger olikheten mellan α -klor- och β -klorsyroras förhållande med karboxylens (den elektriska laddningens) större eller mindre afstånd från den plats, där ingreppet i molekykomplexen sker².

I inledningen har redan nämnts, att resultaten äro beräknade både enligt den empiriska exponentialformeln och efter den lineära. Beträffande detaljerna i de katalytiska fenomenen hänvisas till tabellerna och de öfversikter, som för hvarje syra är gjord, dels ock till den allmänna sammanfattning, som afslutar denna afdelning af arbetet. Här må blott anmärkas, att talrika fenomen uppträda, som ännu ej låta behandla sig från någon enhetlig synpunkt, utan blott ha karaktären af oregelmässigheter.

Det är ju själfklart, att en undersökning af ett så pass stort material som det här föreliggande ej öfverallt kunnat genomföras i den bredd, som skett vid de två först bearbetade syror, kloräpplesyra och β -klormjölksyra. Dylikt vore också öfverflödigt. Vid de två nämnda syror har för *hvarje bas i detalj* giltigheten och räckvidden af formlerna — äfven vid tillsats af neutralsalter — konstaterats. Vid de senare har därför blott två à tre serier för hvarje bas utförts och inga serier

¹ Zeitschr. physik. Chem. 85, 211 (1913).

² Jfr B. HOLMBERG, Sv. Kem. Tidskr. 24, 94 (1912).

med tillsats af neutralsalter. Däremot har jag ansett det vara af en viss vikt att öfverallt göra undersökningar med minst tre baser och af de vid nämnda syror använda uteslutit kali, hvars effekt ofta så obetydligt skiljer sig från natronets, att differenserna äro af försöksfelens storlek. Af större intresse är då dels förhållandet mellan två- och envärda metalljoners effekt, dels förhållandet mellan kalkens och barytens verkningar.

För sex af de undersökta syrorna har dissociationskonstanten bestämts. För en var detta ej möjligt, då den redan i vattenlösning vid 25° tämligen snabbt gick sönder. Dessa bestämningar, i vissa fall behöfliga för syrornas säkra konstitutionsbestämning, ha för öfverskådlighetens skull alla sammanförts på ett ställe efter de kinetiska tabellerna.

2. Kloräpplesyra.



Framställning enligt W. LOSSEN och W. SCHÖRK¹. Fumarsyradt natron behandlas med klor, och kloräpplesyran isoleras som bariumsalt. Jag fann, att reaktionen var färdig efter två timmar, vidare hade bariumsaltet under tubinering afskiljts på 1½ timme. Dess vikt var blott hälften af den teoretiska. Det behandlades med saltsyra i beräknad mängd, och den frigjorda syran utdrogs med eter. På detta sätt erhållen, var den efter eternas afdunstning erhållna produkten redan efter några timmar kristallinisk, under andra betingelser erhöj jag understundom eterextrakt, som först efter ett par månader kristalliserade, och äfven då ej fullständigt. Syran renas bäst genom upprepad fällning med ligroin ur en eter-kloroformlösning (1 : 3). Ur eter faller ligroin blott en olja. Smältpunkt 146° (ej korr.). Lossen och Schörk² funno 143°.

Analys: 0,1000 gr. substans förbrukade vid neutralisering 11,28 ccm 0,10496-norm. natron och 0,1498 gr. efter sönderdelning med alkali 8,84 ccm 0,0999-norm. silfverniträt.

	Ekivalentvikt	Cl
Funnet:	84,46	20,91 %
Beräknadt:	84,25	21,04 »

Lossen och Schörk ha visat, att vid inverkan af alkalier på denna syra en glycid, fumarylglycidsyran, bildas. Fumarylglycidsyrad baryt är svårlöslig. Emellertid uppstod i de vid försöken med denna bas använda koncentrationerna ej i något fall fällning.

Fumarylglycidsyran adderar under förhåndenvarande betingelser ytterst långsamt, nästan knappt, syror. Vid försöken användes på en mol syra tre ekvivalen-

¹ Lieb. Annal. **348**, 273 (1906).

i L. c. sid. 283.

ter bas, då ju enligt reaktionsformeln en mol salt motsvarar en ekvivalent alkali och syran är tvåbasisk.

Anm. Möjligt var, att den oljartade syran utgjorde en blandning af de stereo-isomera kloräpplesyrorna. Jag försatte därför dess lösning i eter-kloroform med ligroin till opalescens, hvarvid dels små nålar, rosettformigt ordnade och ogenomskinliga, dels större, klara prismor så småningom afskiljdes. Nålarna afpressades mellan filterpapper och fälldes som ofvan. Smp 146° (skarpt). Prismorna smälte i regel vid ungefär 140° , det renaste provet vid 140 — 141° . Analys på ett prof gaf Ekvivalentvikt = 84,9 och Cl = 21,3 %. På grund af olikheten i kristallform och smp. antog jag till en början, att här förelåg den andra isomeren¹. Tillfälligtvis i besittning af en något större kvantitet, bestämde jag emellertid senare dess sönderdelningshastighet med baryt vid två koncentrationer och fann då öfverensstämmelse med tidigare mätningar (3 % högre värde i båda fallen). Olikheten i kristallform är väl, om man får döma af analysen, att tillskrifva någon inblandning af en diklorbärnstenssyra.

a) *Försök med baryt* (Tab. 73—79).

TABELL 73.

a = b = 0,01625. V = 36,52 ccm.

t	x	c
2	0,00551	15,8
4,5	0,00871	15,8
10	0,01160	15,4
22	0,01379	15,7
		c = 15,7

TABELL 74.

a = b = 0,01050. V = 56,52 ccm.

t	x	c
2	0,00237	13,9
5	0,00431	13,3
12	0,00662	13,5
30	0,00851	13,6
		c = 13,6

TABELL 75.

a = b = 0,007756. V = 76,52 ccm.

t	x	c
3	0,00173	12,4
8	0,00330	11,9
16	0,00471	12,4
40	0,00613	12,1
		c = 12,2

TABELL 76.

a = b = 0,005093. V = 116,52 ccm.

t	x	c
6	0,00122	10,3
10	0,00179	10,6
21	0,00269	10,5
30	0,00316	10,7
45	0,00361	10,6
		c = 10,5

¹ Zeitschr. physik. Chem. 81. 359 (1912).

Följande tre försök ha utförts under tillsats af *bariumklorid*.

TABELL 77.

$a = b = 0,007756$. $[\text{BaCl}_2] = 0,01274$ -mol.
 $V = 76,52$ ccm.

t	x	c
2	0,00151	15,6
4,5	0,00282	16,3
9	0,00410	16,1
22	0,00572	16,5
		c = 16,1

TABELL 78.

$a = b = 0,007756$. $[\text{BaCl}_2] = 0,00837$ -mol.
 $V = 76,52$ ccm.

t	x	c
3	0,00192	14,1
9	0,00380	13,8
31	0,00593	13,5
		c = 13,8

TABELL 79.

$a = b = 0,005093$. $[\text{BaCl}_2] = 0,01674$ -mol. $V = 116,52$ ccm.

t	x	c
3,5	0,00113	16,0
10	0,00222	15,2
30	0,00363	16,2
31	0,00365	16,1
		c = 15,9

Tab. 80 innehåller en sammanställning af försöken med baryt. c är den funna konstanten. c_d och c_{PQ} äro beräknade ur: $c_d = 44,0$. $[\text{ba}]^{0,341}$ och $c_{PQ} = 8,8 + 145 \cdot [\text{ba}]^1$.

Sammanställning af försök med baryt.

TABELL 80.

Tab.	$a = b$	$[\text{ba}]$	c	c_d	c_{PQ}
73	0,01625	0,04875	15,7	15,7	15,9
77	0,007756	0,04874	16,1	15,7	15,9
79	0,005093	0,04876	15,9	15,7	15,9
78	0,007756	0,03600	13,8	14,2	14,0
74	0,01050	0,03150	13,6	13,5	13,4
75	0,007756	0,02326	12,2	12,2	12,2
76	0,005093	0,01528	10,5	10,6	11,0

Båda formlerna återge här försöksresultaten med ungefär samma noggrannhet.

¹ Vid beräkning af konstanterna i dessa ekvationer har ej minsta kvadratmetoden användts. Värdena på C och $[M]$ ha parvis sammanförts, och ur de erhållna resultaten mediet tagits.

b) *Försök med natron* (Tab. 81—88).

TABELL 81.

 $a = b = 0,03499$. $V = 16,96$ ccm.

t	x	c
2	0,01102	6,57
3	0,01411	6,44
9	0,02302	6,11
18	0,02754	5,87
		$c = 6,25$

TABELL 82.

 $a = b = 0,02201$. $V = 26,96$ ccm.

t	x	c
2	0,00432	5,55
5	0,00821	5,41
12	0,01285	5,31
30	0,01713	5,32
		$c = 5,40$

TABELL 83.

 $a = b = 0,01606$. $V = 36,96$ ccm.

t	x	c
3	0,00310	4,96
10	0,00704	4,86
20	0,00988	4,98
40	0,01238	5,24
		$c = 5,01$

TABELL 84.

 $a = b = 0,007711$. $V = 76,96$ ccm.

t	x	c
7	0,00142	4,18
20	0,00290	3,92
45	0,00454	4,13
110	0,00601	4,18
		$c = 4,10$

TABELL 85.

 $a = b = 0,005074$. $V = 116,96$ ccm.

t	x	c
14	0,00107	3,75
35	0,00199	3,64
70	0,00288	3,70
210	0,00399	3,47
		$c = 3,64$

Följande tabeller visa verkan af tillsatt *klornatrium* och *natriumnitrat*.

TABELL 86.

 $a = b = 0,02201$. $[\text{NaNO}_3] = 0,03679$. $V = 26,96$ ccm.

t	x	c
2	0,00467	6,12
5	0,00895	6,23
10	0,01273	6,23
30	0,01752	5,91
		$c = 6,12$

TABELL 87.

 $a = b = 0,02201$ $[\text{NaCl}] = 0,03677$. $V = 26,96$ ccm.

t	x	c
2	0,00475	6,25
4	0,00771	6,12
8	0,01152	6,24
25	0,01655	5,91
		$c = 6,03$

TABELL 88.

 $a = b = 0,01042$. $[\text{NaNO}_3] = 0,03482$. $V = 56,96$ ccm.

t	x	c
4	0,00188	5,28
12	0,00433	5,69
11	0,00422	5,44
25	0,00601	5,23
70	0,00829	5,34
		c = 5,40

Följande tabell innehåller en sammanställning af resultaten af försöken med natron och beräkningar dels efter exponential-, dels efter den lineära formeln (se sid. 54).

Sammanställning af försök med natron.

TABELL 89.

Tab.	a = b	[Na]	c	c _{PQ}	c _a
81	0,03499	0,1050	6,25	6,31	6,15
86	0,02201	0,1028	6,12	6,25	6,11
87	0,02201	0,1028	6,03	6,25	6,11
88	0,01042	0,06608	5,40	5,33	5,41
82	0,02201	0,06603	5,40	5,32	5,41
83	0,01606	0,04818	5,01	4,87	4,96
84	0,007711	0,02313	4,10	4,24	4,04
85	0,005074	0,01522	3,64	4,04	3,60

 $c_{PQ} = 3,66 + 25,2 [\text{Na}]$, och $c_a = 11,48 [\text{Na}]^{0,277}$.

Som synes är öfverensstämmelsen enligt exponentialformeln något bättre, särskildt vid de två lägsta metalljonkoncentrationerna.

c) Försök med kali.

TABELL 90 (Tab. 90—92).

 $a = b = 0,01991$. $V = 29,80$ ccm.

t	x	c
3	0,00510	5,76
7	0,00884	5,73
15	0,01259	5,76
50	0,01692	5,70
		c = 5,74

TABELL 91.

 $a = b = 0,009924$. $V = 59,80$ ccm.

t	x	c
1,93	0,00186	4,70
14	0,00388	4,61
33	0,00593	4,54
76	0,00766	4,49
		c = 4,69

TABELL 92.

$a = 0,01279$. $b = 0,02558$. $[K_2SO_4] = 0,02442$ mol. $V = 46,40$ ccm.

t	x	a — x	b — x	c
2	0,00349	0,00930	0,02209	6,73
3,5	0,00525	0,00754	0,02033	6,67
7	0,00775	0,00504	0,01783	6,37
14	0,01033	0,00246	0,01525	6,32
				c = 6,52

Öfversiktstabellen (93) är beräknad sålunda:

$$c_d = 12,80 [K]^{0,286} \text{ och } c_{PQ} = 3,93 + 28,4 [K].$$

Sammanställning af försök med kali.

TABELL 93.

Tab.	a	b	[K]	c	c_d	c_{PQ}
92	0,01279	0,02558	0,1000	6,52	6,63	6,77
90	0,01991	= a	0,05973	5,74	5,72	5,63
91	0,00992	= a	0,02977	4,59	4,68	4,77

Äfven här återger exponentialformeln något bättre försöksresultaten.

d) *Försök med kalk* (Tab. 94—97).

På grund af osäkerheten i bestämningarna gjordes här några parallellförsök.

TABELL 94.

$a = b = 0,01320$. $V = 44,96$ ccm.

t	x	c
1,5	0,00587	40,5
2	0,00669	38,9
3	0,00815	40,8
6	0,01002	39,8
		c = 40,0

TABELL 95.

a, b och V som i föregående tabell.

t	x	c
1,5	0,00580	39,6
2	0,00667	38,7
3	0,00801	39,0
6	0,01012	41,5
		c = 39,7

TABELL 96.

$a = b = 0,006985$. $V = 84,96$ ccm.

t	x	c
1,5	0,00188	35,1
1,6	0,00203	36,7
3	0,00303	36,6
7	0,00443	35,4
7	0,00457	38,6
17	0,00571	37,7
		c = 36,7

TABELL 97.

$a = b = 0,004094$. $V = 144,95$ ccm.

t	x	c
1,5	0,000766	37,5
3	0,001301	37,9
7	0,002082	36,1
9	0,002320	35,5
21	0,003138	38,2
		c = 37,0

Af de båda sista bestämningarna framgår, att osäkerheten i bestämningarna vid stora utspädningar är tämligen betydande, och C_{ca} (konstanten för kalciumjonen i exponentialformeln) kan blott angifvas på ett ungefär. Sätter man $d = 1/12$, fås $C_{ca} = 55$ ungefär. De kinetiska förhållandena vid kalken, jämförda med förhållandena vid öfriga undersökta baser, göra emellertid följande påstående berättigadt: *Om hastighetskoefficienterna vid en bas visa obetydliga — eller inga — ändringar vid varierande koncentrationer, följer ej därpå, att detsamma skall vara fallet vid andra baser, som därför också — under för öfrigt samma betingelser — kunna ha en annan effekt än den första.*

Emellertid är ett sådant fall som detta dock så sällsynt, att det hittills står enstaka bland de undersökta »kationkatalyserna». Det skulle ha erbjudit ett visst intresse att här också undersöka verkan af strontian, men då denna bas för öfrigt ej användts, vore möjligen värdet af en dylik *isolerad* bestämning ej så stor.

Följande tabell lämnar en öfversikt öfver de vid denna syra erhållna specifika konstanterna i exponentialformeln för de olika metalljonerna: c_M^2 — d. v. s. hastighetskoefficienten, när metalljonkoncentrationen är 1 ekvival./liter — samt exponenten d i samma formel. För att bättre åskådliggöra förhållandena inom det undersökta gebitet har jag här, liksom i det följande, beräknat — i vissa fall grafiskt — hastighetskoefficienten i 0,01-molar lösning för de olika baserna ($c_{0,01}$).

Öfversiktstabell.

TABELL 98.

Bas	Kalk	Baryt	Kali	Natron
d	$c:a \ 1/12$	0,341	0,286	0,277
c_M	55	44,0	12,8	11,5
$c_{0,01}$	38,5 ($c:a$)	13,3	4,70	4,35

Exponentialfunktionens giltighet är mest ingående undersökt vid baryt och natron och måste här anses som utmärkt. Den lineära formeln anpassar sig ej fullt så bra efter försöken, särskildt vid lägre koncentrationer. I 0,01-molar lösning verkar kalk 3 gånger kraftigare än baryt och denna åter nära 3 gånger starkare än kali och natron. Slutligen har det förra något större effekt än det senare.

3. Klormjölksyror.

a) β -Klormjölksyra.



Den framställdes enligt den af V. RICHTER¹ angifna metoden (i obetydligt förändrad form) genom oxidation af epiklorhydrin med konc. salpetersyra. Dess

¹ J. prakt. Chem. [2], **20**, 193 (1879).

² $c_M = c[M]^{-d}$.

konstitution är bevisad af framställningsmetoden. Man erhåller en viktsmängd syra, som motsvarar ungefär halfva den använda klorhydrinmängden. Efter omkristallisation ur benzol var dess smp. 1) 78,°5, 2) 79,°0 (enligt P. MELIKOW ¹ 78—79°). Syran är ej hygroskopisk.

Analys: 0,1500 gr. substans behöfde för neutralisation 13,40 ccm 0,08991-norm. kali, och 0,1058 gr. förbrukade efter sönderdelning med alkali 12,19 ccm 0,0999-norm. silfverniträt.

	Ekvivalentvikt	Cl
Funnet:	124,5	28,63 %
Beräknadt:	124,5	28,48 %

Enligt Melikow ² bildas vid inverkan af alkoholiskt kali på denna syra glycid-syra. Att alkaliska vattenlösningar här liksom vid den föregående syran lämna samma produkt som alkoholiskt alkali, måste anses för sannolikt. För öfrigt har jag, utan att söka isolera produkten af reaktionen, sökt visa detta på följande sätt: 0,5 gr. syra försattes med 22 ccm. 4-norm. kalilut och sönderdelades i ett fall i köld, i ett annat fall genom uppvärmning på vattenbad en timma. Efter neutralisation tillsattes 2 gr. kristalliseradt klorkalcium, för utfällning af glycerinsyrad kalk. Fällningen var emellertid i båda profven mycket liten. Efter någon tid visade lösningarna alkalisk reaktion, hvarvid den första förbrukade 0,15 ccm, den andra 0,04 ccm 0,1-norm. syra för neutralisation. Äfven i den senare fanns således ännu kvar glycid-syra, hvaraf man också kan sluta, att glycerinsyrebildningen i alkalisk lösning sker ganska långsamt.

Additionen af klorväte till glycid-syran i sur lösning försiggår under försöksbetingelserna här mycket långsamt och ofullständigt. Närvaro af klorkalcium synes verka påskyndande. Huruvida denna effekt skall skrivas på kationens eller anionens (eller bådas) konto, må lämnas därhän. I första fallet skulle emellertid metalljonernas effekt vid klorhydrinsyrors alkaliska sönderdelning särskildt på den grund kunna betecknas som katalytisk, att äfven den omvända reaktionen påskyndas.

Vid försöken användes på en ekvivalent syra två ekvivalenter bas.

a) *Försök med kali* (Tab. 99—102).

TABELL 99.

a = b = 0,03142. V = 33,23 ccm.

t	x	c
10	0,00436	0,512
50	0,01393	0,507
100	0,01920	0,500
203	0,02390	0,502

c = 0,505

TABELL 100.

a = b = 0,01131. V = 80,17 ccm.

t	x	c
30,5	0,00144	0,422
120	0,00416	0,429
321	0,00691	0,433
468	0,00783	0,426

c = 0,428

¹ Berichte **13**, 273 (1880).

² Loc. cit.

TABELL 101.

a = b = 0,006963. V = 130,17 ccm.

t	x	c
90	0,00144	0,417
232	0,00278	0,412
462	0,00392	0,402
1395	0,00553	0,398
		c = 0,407

TABELL 102.

a = b = 0,007837. [KNO₃] = 0,0711. V = 133,23 ccm.

t	x	c
(60	0,00173	0,602)
160	0,00315	0,536
290	0,00421	0,511
1103	0,00637	0,503
		0,517

Sammanställningen i tab. 103 af försöken med kali är uträknad enligt formlerna:

$$c_d = 0,740 [\text{K}]^{0,142} \text{ och } c_{\text{PQ}} = 0,388 + 1,70 [\text{K}].$$

Sammanställning af försök med kali.

TABELL 103.

Tab.	a = b	[K]	c	c _d	c _{PQ}
102	0,007837	0,08675	0,517	0,525	0,535
99	0,03142	0,06284	0,505	0,498	0,495
100	0,01131	0,02262	0,428	0,432	0,426
101	0,006963	0,01393	0,407	0,403	0,412

b) *Försök med natron* (Tab. 104—108).

TABELL 104.

a = b = 0,06780. V = 15,40 ccm.

t	x	c
9	0,01741	0,566
20	0,02900	0,551
55	0,04578	0,557
100	0,05371	0,562
		c = 0,559

TABELL 105.

a = b = 0,01385. V = 75,40 ccm.

t	x	c
60	0,00374	0,448
160	0,00680	0,435
288	0,00876	0,432
541	0,01048	0,415
		c = 0,432

TABELL 106.

a = b = 0,007181. V = 145,40 ccm.

t	x	c
124	0,00190	0,405
251	0,00305	0,409
505	0,00428	0,406
1508	0,00585	0,407
		c = 0,407

TABELL 107.

a = b = 0,04111. V = 25,40 ccm.

t	x	c
13,5	0,00919	0,519
30	0,01605	0,519
85	0,02665	0,527
200	0,03303	0,497
		c = 0,516

Försök med klornatrium.

TABELL 108.

 $a = b = 0,01385$. $[\text{NaCl}] = 0,05456$ -norm. $V = 75,40$ ccm.

t	x	c
34	0,00270	0,513
90	0,00543	0,518
253,5	0,00896	0,522
568	0,01100	0,491
		$c = 0,511$

För uträkningen af c_d och c_{PQ} i följande tabell har användts: $c_d = 0,749$ $[\text{Na}]^{0,149}$ och $c_{PQ} = 0,392 + 1,40 [\text{Na}]$.

Sammanställning af försök med natron.

TABELL 109.

Tab.	$a = b$	$[\text{Na}]$	c	c_d	c_{PQ}
104	0,06780	0,1356	0,559	0,556	0,582
107	0,04111	0,08222	0,516	0,516	0,507
108	0,01385	0,08226	0,511	0,516	0,507
105	0,01385	0,02770	0,432	0,440	0,431
106	0,007181	0,01436	0,407	0,398	0,412

c) *Försök med kalk* (Tab. 110—112).

TABELL 110.

 $a = b = 0,01980$. $V = 32,46$ ccm.

t	x	c
9,2	0,00453	1,63
18	0,00753	1,72
30,2	0,01019	1,77
80	0,01446	1,71
		$c = 1,71$

TABELL 111.

 $a = b = 0,01138$. $V = 70,56$ ccm.

t	x	c
20	0,00294	1,53
39	0,00447	1,46
106	0,00732	1,50
218	0,00895	1,48
		$c = 1,49$

TABELL 112.

 $a = b = 0,005335$. $V = 150,56$ ccm.

t	x	c
41	0,00114	1,24
98	0,00205	1,19
217	0,00310	1,20
500	0,00405	1,18
		$c = 1,20$

Försöken med kalk äro i följande tabell sammanförda: $c_d = 4,09 [ca]^{0,270}$ och $c_{PQ} = 1,01 + 17,6 [ca]$.

Sammanställning af försök med kalk,

TABELL 113.

Tab.	a = b	[ca]	c	c_d	c_{PQ}
110	0,01980	0,03960	1,71	—	—
111	0,01138	0,02276	1,49	1,47	1,41
112	0,00533	0,01067	1,20	—	—

Beräkningen af konstanterna är utförd med reaktionskoefficienterna 1,71 och 1,20 och ur dessa den mellersta beräknad.

d) *Försök med baryt* (Tab. 114—117).

TABELL 114.

a = b = 0,03559. V = 29,27 ccm.

t	x	c
4	0,00392	0,868
15	0,01182	0,932
35	0,01902	0,922
96	0,02671	0,880
		c = 0,901

TABELL 115.

a = b = 0,01504. V = 69,27 ccm.

t	x	c
30	0,00385	0,764
60	0,00595	0,725
162	0,00972	0,750
374	0,01219	0,760
		c = 0,750

Tillsats af klorbarium.

TABELL 116.

a = b = 0,008057. V = 129,27 ccm,

t	x	c
56,2	0,00186	0,661
126	0,00320	0,647
240	0,00449	0,651
525	0,00586	0,629
		c = 0,647

TABELL 117.

a = b = 0,01317. [BaCl₂] = 0,02010-mol. V = 79,31 ccm.

t	x	c
40,5	0,00432	0,916
62,5	0,00572	0,934
122	0,00778	0,898
280	0,01013	0,904
		c = 0,913

Sammanställning af försök med baryt.

TABELL 118.

Tab.	a = b	[ba]	c	c_d	c_{PQ}
114	0,03559	0,07118	0,901	0,914	0,918
117	0,01317	0,06654	0,913	0,900	0,897
115	0,01504	0,03008	0,750	0,751	0,734
116	0,00806	0,01611	0,647	0,652	0,672

Beräkningen af c_d och c_{PQ} har utförts enligt följande:

$$c_d = 1,67 [ba]^{0,228} \text{ och } c_{PQ} = 0,600 + 4,47 [ba].$$

Öfversiktstabellen visar en sammanställning af exponentialformeln konstanter jämte sönderdelningshastigheten för de olika baserna i 0,01-molar lösning.

Öfversiktstabell.

TABELL 119.

Bas	Kalk	Baryt	Kali	Natron
d	0,270	0,228	0,142	0,149
c _M	4,09	1,67	0,740	0,749
c _{0.01}	1,42	0,684	0,425	0,418

Kalk verkar två gånger starkare än baryt, och denna åter har (allt i 0,01-molar lösning) hälften större effekt än kali och natron, som verka identiskt lika. Kalken, som företer störst hastighetskoefficient, har här också störst exponent, kali och natron å andra sidan båda konstanterna i exponentialformeln minst (jfr kloräpplesyra). Denna formel ger genomsnittligt något bättre öfverensstämmelse än den lineära.

b) *Försök öfver α -klor- β -oxipropionsyrans bildning.*

Vid addition af hypoklorit till akrylsyra erhöll P. MELIKOW¹ en produkt, ur hvilken han meddelst zinksaltet lyckades isolera två syror, den ena kristalliserad och identisk med den nyssnämnda β -klormjölksyran, den andra oljartad, afskild ur ett gummiartadt zinksalt och af Melikow ansedd som den rena α -klor- β -mjölksyran. Att på detta sätt vid en framställningsmetod, där två isomerer samtidigt bildas, isolera en oljartad isomer i för kinetiska ändamål tillräckligt rent tillstånd, måste emellertid anses bjuda så stora svårigheter, att jag afstått från hvarje försök i denna riktning. I det föregående är visadt, hur pass dålig tjänst vacuumdestillation lämnar vid framställandet af rena former ur en blandning af två isomerer. En dylik destillation vore ju annars tänkbar som ett lämpligt medel att skilja de två isomererna. Bättre resultat hoppades jag att vinna på följande sätt.

H. BECKURTS och R. OTTO ha² visat, att vid inverkan af vatten på α - β -dibrompropionsyrans silfversalt en syra bildas, hvars zinksalt (gummiartadt) har den sammansättning, som α -brom- β -oxipropionsyran fordrar. Analogt skall ur β -jodpropionsyran hydrakrylsyra bildas. [Som mellanprodukt antages härvid en lakton; jfr B. HOLMBERG, Ber. d. d. Chem. Ges. **45**, 1713 (1912), där i vissa fall laktonhypotesen också är använd för att förklara bildningen af oxisyror ur halogensubstituerade syror³.] Silfversaltet af α - β -diklorpropionsyran borde alltså med vatten ge α -klor- β -oxipropionsyra utan nämnvärd inblandning af den andra isomeren.

¹ J. prakt. Chem. **13**, 2153 (1880).

² Berichte **18**, 222 (1885).

³ Jfr HJ. JOHANSSON, Zeitschr. physik. Chem. **81**, 575 (1913).

α - β -Diklorpropionsyran framställdes som följer: ren α - β -diklorpropylalkohol¹ uppvärmdes på vattenbad i en långhalsad kolf med tre gånger sin vikt salpetersyra af spec. vikt 1,38 (inre kylning på kolfven): först en timme 60—65° och därpå ytterligare en timme 95—100°. (Den långvariga uppvärmning, som föreskrifves af G. MÜNDER och B. TOLLENS² kan ej vara fördelaktig.) Efter utspädning extraherades med eter. Syran kan renas antingen genom öfverförande i kalciumsalt eller genom vacuumdestillation (kokp. ₁₄ 114°—115°, ej korr.). Omkristalleras bäst ur varm petroleumeter. Vid afsvälning utfaller härur först en ringa mängd olja; afdunstas emellertid sedan lösningsmedlet genom påblåsning af torr luft, erhållas vackra kristaller i form af rosettformigt ordnade nålar. Syran är hygroskopisk. Diklorpropylalkoholen lämnar något mera än $\frac{2}{3}$ af sin vikt syra. Ekvivalentvikt: ber. 142,9, funn. 142,6.

Att syrans baryumsalt i lösning åtminstone i början sönderdelas monomolekylärt, visa följande två försök:

1) 0,300 gr. syra neutraliserades med baryt och ställdes i termostat vid 50°. Då och då tillfogades 0,1018-norm. baryt till neutral reaktion. Efter 72 timmar, då inalles 1,52 ccm baryt tillsatts, förbrukades 2,24 ccm 0,1000-norm. silfverniträt. (Totalförbrukning beräknad till 20,99 ccm.) Klorjonproduktionens hastighet motsvarar $K = 0,00157$ (K beräknad enligt den monomolekylära ekvationen: $K = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$).

2) 0,300 gr. syra som förut. Förbrukad baryt på 114 timmar 2,31 ccm. Förbrukadt silfverniträt efter samma tid 3,45 ccm. $K = 0,00158$.

Under dessa betingelser går emellertid reaktionen så långsamt, att den för praktiska ändamål ej är användbar. En del försök gjordes därför vid högre temperatur.

Silfversaltet gick vid upphettning på vattenbad sönder på några timmar. Härvid valdes försöksbetingelserna något olika: antingen behandlades silfversaltet själft med vatten eller natriumsaltet med silfverkarbonat. I *förra* fallet skedde uppvärmningen antingen utan neutralisering (lösningen blir sur under reaktionens lopp) eller neutraliserades under tiden med bikarbonat. I *senare* fallet inleddes en kolsyreström i lösningen. Uppvärmningen skedde under turbinering. De genom eterextraktion erhållna syrorna voro i allmänhet färglösa, till svagt gula oljor, som efter intorkning i vacuum visade benägenhet att bli amorfa och vattenolösliga. Ekvivalentvikten i regel 126—130 (för klormjölksyra beräknas 124,5), men stundom högre. Vid titreringen försvann omslaget ytterst snabbt. (Inblandning af laktonartade föreningar?) Oljorna lämnade ett svårlöst baryumsalt, som väl får tillskrivas någon förorening.

Ungefär samma resultat gáfvo några försök med α -klor- β -brompropionsyra. Denna förening är förut framställd af L. HENRY och MASSALSKE³ genom oxidation

¹ Se sid. 36.

² Lieb. Ann. **167**, 226 (1873).

³ Bull. Acad. Belgique 1906, 554.

af en klorbromhydrin. Fördelaktigare torde väl följande här begagnade framställningssätt få anses; produktens konstitution lämnar åtminstone ej något tvifvel öfrigt.

α - β -Diklorpropionsyra försättes med något mer än sin dubbla vikt 1-norm. natronlut och får stå vid vanlig temperatur 1—2 timmar. Surgörning och extraktion lämnar α -klorakrylsyra i 90 %:s utbyte. Denna löses åter i något vatten, och bromväte inledes till mättning (vattenkylning), hvarpå efter några timmar utspädes och extraheras. I vacuumexsiccator i kallt rum kristalliserar den erhållna färglösa oljan så småningom. Syran ger, om den löses i benzol och fälles med ligroin, vackra kristaller, liksom sådana också erhållas vid afdunstning af en lösning af syran i ligroin. Den renas bäst genom vacuumdestillation: Kokp.₁₄ 123—124° (ej korr.).

Ekivalentvikt: Beräknad: 187,5. Funnen: 186,1.

Bromatomen utträder vid behandling med öfverskott af alkali snabbt redan i köld, då däremot α -kloratomen i den bildade klorakrylsyran t. o. m. vid kokning i 6 timmar med öfverskott af natron ej hade sönderdelats till 10 %.

Ur syrans silfversalt hade vid en temperatur af 32° efter tre dagar bromatomen fullständigt afskiljts som bromsilfver. Lösningen hölls därvid neutral genom tillsats af beräknad mängd bikarbonat. Den erhållna syran ($E = 115$) syntes till en början vara kristallinisk, men öfvergick så småningom i amorft, olösligt tillstånd. Försöken med densamma fortsattes därför ej.

4. α -Oxi- β -klorsmörsyra.



Vid addition af hypoklorit till vanlig krotonsyra erhålles en α -klor- β -oxismörsyra (om konstitutionen, se bestämningen af affinitetskonstanterna), som vid behandling med alkali ger en β -metylglycidysyra. Denna åter adderar klorväte under bildning af en α -oxi- β -klorsmörsyra¹. Följande recept (MELIKOFF anger inga detaljer) har jag funnit lämpligt. α -Klor- β -oxismörsyra löses i sin tiofaldiga mängd ren alkohol och försättes med alkoholiskt kali till bestående alkalisk reaktion. Efter en kvart till en half timme inledes kolsyra för att aflägsna öfverskott af alkali; lösningen uppvärms till kokning och filtreras kokhet. Vid afsvälning kristalliserar en del metylglycidysyradt kali ut, resten fälles med eter. Saltet afpressas upprepade gånger, tills lukten af alkohol försvunnit, och sättes till femdubbla vikten vid 0° mättad saltsyra. Därpå utspädes, extraheras osv. Syran omkristalliserar bäst ur benzol (som för öfrigt alla här undersökta β -klorhydrinsyror). Utbyte: närmre hälften af α -klorsyrans vikt. Syran sintrar vid 84°, smälter 85—86° (Melikoff: 85—86°). Den är ej hygroskopisk. Den använda syran hade tre gånger omkristalliserats ur benzol.

Analys: 0,2137 gr. behöfde för neutralisation 16,20 ccm 0,09527-norm. natron och

¹ P. MELIKOFF: Berichte **16**, 1270 (1883).

förbrukade efter sönderdelning med öfverskott af alkali 14,79 ccm 0,1047-norm. silfver-nitrat, hvarur beräknas följande:

	Beräknadt:	Funnet:
Ekvivalentvikt	138,5	138,5
Cl	25,60 %	25,70 %

De kinetiska försöken med denna syra ha inskränkts till sex serier, två med hvardera af de tre baserna

a) *Försök med baryt* (Tab. 120—121).

TABELL 120.

a = b = 0,03404. V = 29,54 ccm.

t	x	c
1	0,00700	7,61
2,03	0,01163	7,51
4	0,01721	7,51
12	0,02553	7,35
		c = 7,50

TABELL 121.

a = b = 0,006739. V = 126,58 ccm.

t	x	c
7	0,00133	5,22
20	0,00281	5,29
45	0,00406	4,99
120	0,00542	5,08
		c = 5,14

Ur Tab. 120—121 fås:

$$c_a = 14,0 [\text{ba}]^{0,233} \text{ och } c_{\text{PQ}} = 4,56 + 43,2 [\text{ba}].$$

b) *Försök med kalk.*

TABELL 122.

a = b = 0,01183. V = 58,02 ccm.

t	x	c
2	0,00266	12,3
5	0,00488	11,9
12	0,00745	12,0
33	0,00979	12,3
		c = 12,1

TABELL 123.

a = b = 0,004253. V = 156,58 ccm.

t	x	c
7,5	0,000953	9,05
17	0,001636	8,65
45	0,002642	8,57
105	0,003371	8,56
		c = 8,71

För kalken beräknas följande konstanter:

$$c_a = 40,3 [\text{ca}]^{0,822} \text{ och } c_{\text{PQ}} = 6,8 + 224 [\text{ca}].$$

c) *Försök med natron* (Tab. 124—125).

TABELL 124.

a = b = 0,03087. V = 28,42 ccm.

t	x	c
2	0,00641	4,24
5	0,01235	4,32
11	0,01814	4,20
28,5	0,02433	4,23
		c = 4,25

TABELL 125.

a = b = 0,00716. V = 120,14 ccm.

t	x	c
10	0,00148	3,65
27	0,00295	3,63
60	0,00433	3,57
122	0,00540	3,51
		c = 3,59

Tabellerna 124 och 125 ge:

$$c_d = 5,86 [\text{Na}]^{0,116} \text{ och } c_{\text{PQ}} = 3,39 + 13,9 [\text{Na}].$$

I tab. 126 lämnas en sammanfattning af de olika basernas verkan, sådan den ter sig enligt exponentialformeln.

Öfversiktstabell.

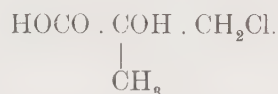
TABELL 126.

Bas	Kalk	Baryt	Natron
d	0,322	0,233	0,116
c_M	40,3	14,0	5,86
$c_{0,01}$	11,4	5,63	3,72

I 0,01-norm. lösning verkar kalk dubbelt så starkt som baryt, denna åter hälften starkare än natron, alltså förhållanden, som äro identiska med dem vid klormjölksyra. Exponenten d och konstanten c_M äro *båda* minst hos natron, störst hos kalk.

Då konstanterna praktiskt taget äro oklanderliga¹, har jag ej ansett det behöfligt att undersöka den inversa reaktionens inflytande (jfr dock vid α -klor- β -oxismörsyran).

5. α -Oxi- β -klorisösmörsyra.



Genom att i 24 timmar dirigera monokloraceton med stark cyanvätesyra under tillsats af alkohol erhöill C. BISCHOFF² först nitrilen till denna syra. Nitrilen gaf vid upphettning med saltsyra syran själf. Samma recept har senare E. FOURNEAU³ använt. Bekvämare är syntesen enligt en metod (angifven af J. LOVÉN är den bl. a. beskrifven af mig i Journ. für prakt. Chem. [2], **84**, 731 (1911)), som här fick följande gestalt:

50 gr. kloraceton löstes i 65 gr. isättika, hvarpå långsamt en lösning af 40 gr. cyankalium i dubbla vikten vatten tillfördes. Härunder kyldes med vatten. Blandningen fick stå öfver natten, utspäddes med vatten och extraherades tre gånger med eter. Etern afdunstades i vacuum, hvarpå efter tillsats af något konc. saltsyra gasformigt klorväte inleddes till mättning. Slutligen upphettades med konc. saltsyra på vattenbad. Denna sista process bör i lämplig tid afbrytas; är den för kortvarig, hydrolyseras ej den primärt bildade amiden fullständigt, medan man vid lång upphettning får en syra med mera klor än beräknadt, i det hydroxylen i α -ställning ester-

¹ Det förtjänar kanske att anmärkas, att detta också bevisar, att det använda preparatet är enhetligt. Additionen af klorväte till metylglycidysyra ger alltså blott en syra. Jfr nedan sid. 71 och 73.

² Berichte **5**, 865 (1872).

³ Bull. Soc. Chim. France [4], **5**, 229 (1909).

fieras af saltsyran. Påfallande är, att ren cyanvätesyra och kloraceton enligt Fourneau¹ ej förena sig, ej ens i värme. Han tillägger: »Il faut faire intervenir des catalyseurs variés». I hvarje fall är härigenom deras förening genomförd i köld. Utbytet af syntesen är godt, i det kloracetonen ger ungefär sin lika vikt rå, men tämligen ren syra.

Syran extraheras med eter och omkristalliseras några gånger ur benzol. Smp. 109° (P. Melikoff²; 106—107°, Fourneau: 109—110°).

Analys: I: 0,2829 gr. syra behöfde för neutralisation 19,84 ccm 0,1028-norm. baryt och II: 0,2845 gr. 19,97 ccm. 0,2821 gr. syra förbrukade efter sönderdelning med alkali 19,44 ccm 0,1047-norm. silfverniträt.

	Funnet:	Beräknadt:
Ekvivalent vikt (I) 138,7; (II) 138,6		138,5
Cl	25,59 %	25,60 %

Vid de kinetiska försöken bereddes för bekvämlighets skull en vattenlösning af syran, som inpipetterades i alkalit.

P. MELIKOFF har³ visat, att vid inverkan af alkoholiskt kali på kloroxismörsyrorna β -metylglycidsyra uppkommer. Alkali i vattenlösning verkar utan tvifvel på samma sätt. Glycidsyrans förmåga att addera syror undersöktes enligt följande (tab. 127). Beteckningarna som i tab. 4.

TABELL 127 (Kalk).

a = b = 0,01264. V = 56,88 ccm.

t	x	τ	c
9	0,00773	1 ³ / ₄	13,8
9	0,00769	5	13,7
9	0,00766	14	13,5

Addition af syror är äfven i utspädd lösning fullständigt märkbar, men kan ej inverka på resultaten af de kinetiska försöken nedan.

a) *Försök med baryt* (Tab. 128—130).

TABELL 128.

a = b = 0,02544. V = 39,60 ccm.

t	x	c
3	0,00683	4,81
7	0,01158	4,69
13	0,01542	4,65
32	0,02012	4,64

c = 4,70

TABELL 129.

a = b = 0,01266. V = 79,60 ccm.

t	x	c
6	0,00287	3,86
14	0,00519	3,92
30	0,00750	3,83
64	0,00956	3,81

c = 3,85

¹ L. c. sid. 230.² Lieb. Ann. **234**, 211 (1886).³ Ber. **16**, 1270 (1883)

TABELL 130.

 $a = b = 0,006122$. $V = 164,60$ ccm.

t	x	c
12	0,00123	3,42
31	0,00235	3,29
65	0,00344	3,23
130	0,00440	3,22
		$c = 3,29^1$

Barytförsöken 128 och 130 ge: $c_d = 9,90$ [ba]^{0,250} och $c_{PQ} = 2,84 + 36,5$ [ba].

Sammanställning af försök med baryt.

TABELL 131.

Tab.	a = b	[ba]	c	c _a	c _{PQ}
128	0,02544	0,05088	4,70	—	—
129	0,01266	0,02532	3,86	3,95	3,76
130	0,00612	0,01224	3,29	—	—

b) *Försök med kalk* (Tab. 132—134).

TABELL 132.

 $a = b = 0,01264$. $V = 56,93$ ccm.

t	x	c
2	0,00336	14,3
4	0,00524	14,0
9	0,00775	13,9
22	0,01002	13,8
		$c = 14,0$

TABELL 133.

 $a = b = 0,006155$. $V = 116,93$ ccm.

t	x	c
3	0,00106	11,2
9	0,00229	10,7
23	0,00368	10,5
55	0,00481	10,6
		$c = 10,75$

TABELL 134.

 $a = b = 0,002801$. $V = 256,93$ ccm.

t	x	c
11	0,000560	8,11
30	0,001112	7,84
74	0,001700	7,45
160	0,002153	7,41
		$c = 7,70$

Ur tab. 132 och 134 fås: $c_d = 60,3$ [ca]^{0,397} och $c_{PQ} = 5,9 + 320$ [ca].

¹ Det är naturligtvis oegentligt att här räkna med ett medelvärde. Osäkerheten i ett till $t = 0$ extrapolerat värde skulle emellertid fullt ha uppvägt det obetydliga fel, som denna oegentlighet förorsakar.

Sammanställning af försök med kalk.

TABELL 135.

Tab.	a = b	[ca]	c	c _a	c _{PQ}
132	0,01264	0,02528	14,0	—	—
133	0,006155	0,01231	10,75	10,5	9,8
134	0,002801	0,00560	7,70	—	—

c) Försök med natron (Tab. 136—138).

TABELL 136.

a = b = 0,03244 V = 31,06 ccm.

t	x	c
3,5	0,00778	2,78
10	0,01519	2,71
20	0,02069	2,71
47	0,02595	2,62
		<u>c = 2,71</u>

TABELL 137.

a = b = 0,01525 V = 66,06 ccm.

t	x	c
8	0,00345	2,40
25	0,00731	2,42
50	0,00984	2,38
110	0,01208	2,27
		<u>c = 2,37</u>

TABELL 138.

a = b = 0,007688. V = 131,06 ccm.

t	x	c
16	0,00169	2,30
40	0,00314	2,25
90	0,00461	2,17
232	0,00608	2,12
		<u>c = 2,21</u>

För natronförsöken erhålles ur tabellerna 136 och 138: $c_a = 4,00$ [Na]^{0,142} och $c_{PQ} = 2,05 + 10,1$ [Na].

Sammanställning af försök med natron.

TABELL 139.

Tab.	a = b	[Na]	c	c _a	c _{PQ}
136	0,03244	0,06488	2,71	—	—
137	0,01525	0,03050	2,37	2,44	2,36
138	0,007688	0,01537	2,21	—	—

Följande tabell lämnar en öfversikt öfver de med de tre baserna enligt exponentialformeln erhållna resultaten.

Öfversiktstabell.

TABELL 140.

Bas	Kalk	Baryt	Natron
c_M	60,3	9,90	4,00
d	0,397	0,250	0,142
$c_{0,01}$	12,8	3,72	2,30

Värdet på exponenten för kalk är det största, som förekommer vid här undersökta syror. Kalken verkar i 0,01-normal lösning $3\frac{1}{2}$ gånger starkare än baryt, som återigen har hälften större effekt än natron.

6. α -Oxi- β -klorfenylpropionsyra.

E. ERLÉNMEYER jun.¹ har angifvit följande framställningssätt: Fenylglycid-syradt natron öfvergjutes med absolut eter, hvarpå under kylning klorväte inledes. Efter 24 timmar sättes lösningen i vacuum med kali. Ur eterlösning fälles därpå, på ett tämligen kompliceradt sätt, dels olja dels kristaller (smp. 141—142°).

Tillfredsställande faun jag följande metod: Ur *ren omkristalliserad* α -klor- β -fenyl-oxipropionsyra bereddes fenylglycid-syradt natron enligt E. ERLÉNMEYER sen.² Detta öfvergöts i en långhalsad kolf med något absolut eter, hvarpå under vattenkylning dubbla teoretiska mängden med klorväte mättad eter tillfördes. (Reaktionen är praktiskt taget momentan.) Efter några timmar tillsattes vatten, etern afskiljdes och afdestillerades. Den genast stelnde återstoden omkristalliserades ur kloroform ett par gånger (smp. 144—145°). I moderluten stannar en syra med något lägre smältpunkt, c:a 125°, men den har ej kunnat isoleras i rent tillstånd.

Syran kan ej neutraliseras vid vanlig temperatur, då intet bestående omslag erhålles. Ekvivalentviktbestämningen utfördes därför på följande sätt: 0,2205 gr. syra löstes i 200 ccm. vatten (med is) af 1°, hvarpå alkalit tämligen raskt, men droppvis och under ständig omrörning tillsattes. Härvid förbrukades 11,55 ccm. 0,0959-norm. natron.

Analys på klor: (I) 0,2291 gr. syra förbrukade efter sönderdelning med alkali 11,03 ccm 0,1047-norm. silfverniträt och (II) 0,2183 likaledes 10,32 ccm.

	Funnet:	Beräknadt:
Ekvivalentvikt	199,1	200,5
Cl (I) 17,87; (II) 17,55		17,69 %

Det visade sig omöjligt att utföra de kinetiska försöken vid 25°. Äfven nära 0° går reaktionen med så stor hastighet, att noggrannheten af de här anförda försöken (temp. = 0°,2) är betydligt mindre, än annars är fallet. Försöken gifva emel-

¹ Lieb. Ann. **271**, 151 (1892).

² Lieb. Ann. **219**, 182 (1883).

lertid trots detta en god öfverblick öfver kationkatalysfenomen vid denna syra, äfven om det hela ter sig något mera kvalitativt.

Då den eljest bekväma metoden att inleda reaktionen (i den alkaliska lösningen inkastas ett platinaskepp med pulvriserad syra) här visade sig oanvändbar på kortare tider (jfr dock tabell 141, där platinaskepp användes), i det syran ej momentant löste sig, bereddades lösningar af syran i alkohol och vatten (den är relativt svårlöslig i vatten) i följande proportioner: 0,8000 gr. syra löstes i 20 ccm alkohol, hvarpå vid 0,2 späddes med vatten till märket i en kolf på 50 ccm. Af denna lösning inpipetterades 10 ccm i den alkaliska lösningen vid $t = 0^1$. Den alkoholiska lösningen fälldes ej omedelbart, men *nästan* omedelbart af silfverniträt, och dess förhållande till detta reagens ändrades ej på ett par timmar vid 0^0 . Den lilla alkoholemängd, som sålunda infördes i försökslösningen inverkar praktiskt ej på resultatet, som en jämförelse mellan tabellerna 141 och 142 ådagalägger. Den förra serien är utförd med alkoholfri lösning.

Koefficienterna falla under reaktionens lopp. Fenomenet får antagligen tillskrifvas försöksfel. Tillbakatitreringarna gjordes under kylning med is.

a) *Försök med natron.* (Tab. 141—143).

TABELL 141.

$a = b = 0,00452$. $V = 220,8$ ccm².

t	x	c
2	0,00245	131
3	0,00289	131
8	0,00370	125

TABELL 142.

$a = b = 0,00351$. $V = 226,6$ ccm.

t	x	c
1	0,00111	132
2	0,00169	133
4	0,00224	126
8	0,00267	113

TABELL 143.

$a = b = 0,00783$. $V = 101,6$ ccm.

t	x	c
1	0,00416	145
1,5	0,00481	136
2	0,00531	134
3,5	0,00604	123

¹ 1,00 ccm af en lösning, som stått en timme vid 0^0 , förbrukade för neutralisering 0,84 ccm natron, medan ur den lösta syremängden beräknades 0,83 ccm, hvadan alltså ej någon nämnvärd förändring inträffat. Däremot visade de neutraliserade försökslösningarna efter kort tid åter sur reaktion äfven vid låg temperatur. (Efter en kvart förbrukades c:a tre droppar alkali.)

² Volymbestämningsningarna äro här, då pipetter och mätkolfvar voro utvägda för 18^0 , något felaktiga, men försöksfelen ojämförligt större.

b). *Försök med baryt* (Tab. 144—145).

TABELL 144.

a = b = 0,00353. V = 225,5 ccm.

t	x	c
1	0,00136	178
2	0,00195	175
3,5	0,00238	168
5,5	0,00267	160

TABELL 145.

a = b = 0,00792. V = 100,5 ccm.

t	x	c
1	0,00500	216
1,5	0,00567	212
2	0,00600	197
2,5	0,00624	188

c). *Försök med kalk* (Tab. 146—147).

TABELL 146.

a = b = 0,00819. V = 233,5 ccm.

t	x	c
1	0,00138	239
1,5	0,00170	238
2,5	0,00208	235
4,5	0,00242	219

TABELL 147.

a = b = 0,00687. V = 108,5 ccm.

t	x	c
1	0,00479	335
1,5	0,00518	297
2,03	0,00560	316

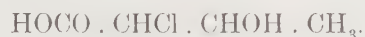
För att få en öfversikt öfver de olika basernas verkan har jag i följande tabell sammanfört medelvärdena af reaktionskoefficienterna (riktigare vore väl att extrapolera till $t = 0$, men detta låter sig ej med någon säkerhet göras) och ungefärliga värdet på de ur dessa vid olika metalljonkoncentrationer enligt exponentialformeln beräknade exponenterna.

Öfversiktstabell.

TABELL 148.

Tab.	Bas	[M]	c	d
142	Natron	0,00702	126	0,1
143	»	0,01566	135	
144	Baryt	0,00706	170	0,2
145	»	0,01584	203	
146	Kalk	0,00638	233	0,4
147	»	0,01374	316	

Exponenten för kalk är större än för baryt, hvarvid måste ihågkommas, att särskildt sista värdet för kalk (316) är mycket osäkert. För syrorna med klore i β -ställning är detta förhållande mellan exponenterna regel. Kloräpplesyran bjuder exempel på motsatsen.

7. α -Klor- β -oxismörsyra.

Syran framställdes enligt P. MELIKOW¹ genom addition av hypoklorit till vanlig krotosyra. Efter extraktion af syran med eter neutraliseras den med zinkkarbonat,

¹ Lieb. Ann. **234**, 197 (1886).

hvarpå zinksaltet får kristallisera. Ur detta frigöres sedan syran. Då emellertid nämnda salt är ytterst lösligt, synes metoden mindre effektiv för framställning af ren produkt. Den direkt extraherade syran, som snart kristalliserar, kan också, som jag fann, lösas i en blandning af kloroform (6—7 ggr. sin vikt) och eter (mängd: tillräcklig för lösning) och därpå fällas med petroleumeter. Använder man härvid vanlig eter och ej torkad kloroform, erhåller man syran i rosettformigt ordnade nålar af smp. 60—61°. (Melikow: 61—62°.) Ekvivalentvikt: 138,5 (beräknadt det samma). När åter 7 gr. af denna syra löstes i *torr* eter-kloroform och fälldes, utkristalliserade 5,7 gr. breda taflor, som hade smp. 86°. Syran är alltså *dimorf*, liksom den analogt konstituerade α -klor- β -fenyloxipropionsyran (se nedan). Medan formen 60—61° är hygroskopisk, är den andra fullständigt luftbeständig. Tiden har ej medgifvit några vidare försök att utröna deras ömsesidiga förhållande. Till de kinetiska försöken användes uteslutande den högre smältande formen, fälld några gånger på ofvan beskrifna sätt.

Analys: 0,1479 gr. syra behöfde vid neutralisation 10,37 ccm 0,1029-norm. baryt, och 0,1686 gr. förbrukade efter sönderdelning med öfverskott af natron 11,63 ccm 0,1047-norm. silfverniträt.

	Beräknadt:	Funnet:
Ekvivalentvikt	138,5	138,6
Cl	25,60 %	25,61 %

Additionen af klorväte till glycidisyran går mycket långsamt. Mot 2 ccm af en lösning, som i afseende på glycidisyra och klorjoner var 0,02-normal, i afseende på vätejoner 0,027-normal, svarade:

Efter:	2	7	18	60	400	1300	minuter.
Baryt:	2,56	2,56	2,57	2,57	2,53	2,51	ccm.

a) *Försök med baryt* (Tab. 149—151).

TABELL 149.

a = b = 0,02552. V = 39,70 ccm.

t	x	c
1	0,01065	28,1
2	0,01516	28,7
5	0,01975	26,8
		<u>c = 27,9</u>

TABELL 150.

a = b = 0,01298. V = 80,26 ccm.

t	x	c
1	0,00322	25,4
2	0,00515	25,4
6	0,00851	24,5
15	0,01068	23,8
		<u>c = 24,8</u>

TABELL 151.

 $a = b = 0,006264$. $V = 165,10$ ccm.

t	x	c
2	0,00129	20,7
5	0,00254	21,8
10	0,00359	21,5
28	0,00491	20,7
		c = 21,2

Försöken med baryt ge följande konstanter i formlerna:

$$c_d = 50,0 [\text{ba}]^{0.196} \text{ och } c_{PQ} = 19,0 + 174 [\text{ba}].$$

Sammanställning af försök med baryt.

TABELL 152.

Tab.	[ba]	c	c_d	c_{PQ}
149	0,05104	27,9	—	—
150	0,02596	24,8	24,4	23,5
151	0,01253	21,2	—	—

b) *Försök med kalk* (Tab. 153—154).

TABELL 153.

 $a = b = 0,006343$. $V = 98,90$ ccm.

t	x	c
2	0,00148	24,1
4	0,00230	22,4
9	0,00356	22,4
24	0,00483	21,0
		c = 22,5

TABELL 154.

 $a = b = 0,003312$. $V = 208,26$ ccm.

t	x	c
4	0,000766	22,7
8	0,001176	20,8
20	0,001907	20,5
50	0,002530	19,5
		c = 20,9

Variationerna motsvara enligt exponentialformeln c:a $d = 0,1$, alltså betydligt *mindre* än för baryt. Här bör dock osäkerheten i bestämningen af medelvärdet påpekas. Hastighetskoefficienterna sjunka under reaktionens lopp.

c) *Försök med natron* (Tab. 155—156).

TABELL 155.

 $a = b = 0,02463$. $V = 41,40$ ccm.

t	x	c
1	0,00818	20,2
2	0,01213	19,7
4,5	0,01673	19,1
8	0,01934	18,6
		c = 19,4

TABELL 156.

 $a = b = 0,00780$. $V = 131,54$ ccm.

t	x	c
2	0,00173	18,3
5	0,00312	17,1
11,9	0,00471	16,4
31	0,00622	16,3
		c = 17,0

Hastighetskoefficienten är obetydligt mindre än för kalk och baryt. Exponenten d är approximativt $= 0,1$.

I följande tabell äro värdena på hastighetskoefficienterna i 0,01-molar lösning för de tre baserna sammanställda. De äro beräknade medelst grafisk interpolation (vid kalk extrapolation).

Öfversiktstabell.

TABELL 157.

Bas	Kalk	Baryt	Natron
d	0,1	0,2	0,1
$c_{0,01}$	24,4	23,3	17,3

Hastighetskoefficienten i 0,01-molar lösning äro för kalk och baryt praktiskt lika och ungefär $\frac{1}{3}$ större än för natron. Då denna syras konstitution får anses bevisad — jfr nedan bestämning af ledningsförmågan —, träda genom denna syra och den följande klorhydrinsyrorna med kloreu i α - i bestämd motsats till dem med kloreu i β -ställning, såväl hvad exponenten d som förhållandet mellan hastighetskoefficienterna för de olika baserna beträffar (se för öfrigt den allmänna sammanfattningen för syrorna).

Anmärkningsvärdt är, att α -klorsyran af alkali sönderdelas fortare än β -syran. Se emellertid följande syra och dess ofvan behandlade isomer, där motsatt förhållande äger rum.

8. α -Klor- β -oxifenylpropionsyra.



Framställning genom addition af hypoklorit till kanelsyra i enlighet med C. GLASERS¹ utaf E. ERLÉNMEYER (sen.) och A. LIPP² förbättrade metod. Den svagt gulfärgade produkten renas bäst genom att lösas i kallt vatten, hvarvid den kvarlämnar en gul förorening och vid afdunstning kristalliserar i hvita blad. Smp. 55,05 vattenhaltig, vattenfri 94° (torkad öfver svafvelsyra).

Analys: 0,2079 gr. förbrukade 12,15 ccm 0,07846-norm. kali och efter fullständig sönderdelning med öfverskott däraf 9,55 ccm 0,0999-norm. silfverniträt.

	Ekvivalentvikt	Cl
Funnet:	218,1	16,27 %
Beräknadt:	218,5	16,23 %

Natron i vattenlösning ger, såsom Erlenmeyer och Lipp³ ha visat, med denna syra fenylglycidisyra natron. Glaser⁴ och E. ERLÉNMEYER jun.⁵ synas omfatta

¹ Lieb. Ann. **147**, 79 (1868).

² Lieb. Ann. **219**, 185 (1883).

³ Lc.

⁴ Lc.

⁵ Lieb. Ann. **271**, 150 (1892).

den åsikten, att klorväte i vattenlösning ej har någon verkan på glycidysyran. Den senare genomförde (se sid. 71) additionen i absolut eterlösning. I hvad mån den af dessa författare företrädde meningen är med verkliga förhållandet öfverensstämmande, ådagalägger följande försök:

Af en lösning, i hvilken glycidysyran och vätejonerna hade normaliteten 0,015, och hvilken i afseende på klorjoner var 0,035-normal, förbrukade 10 ccm följande mängder 0,1-norm. baryt.

Efter:	0,0	1 1/2	3 1/2	70	160	timmar.
Baryt:	1,66	1,48	1,26	0,90	0,85	ccm.

Additionen försiggår med aftagande hastighet och ofullständigt, men snabbare än hvad i allmänhet är fallet vid här undersökta glycidier, liksom å andra sidan den alkaliska sönderdelningen uppvisar en af de största konstanterna. Bestämningen af hastigheten hos denna är också behäftad med tämligen stora fel och omöjligt är ej, att den inversa reaktionen — additionen af klorväte — kan ha utfövat något, om än ringa inflytande på bestämningarna (jfr tabellerna 162 och 163).

Syran är dimorf, ett förhållande, som först observerats af B. Rassow och F. BURMEISTER¹ och senare oberoende därpå af mig², som beklagligtvis ej observerat deras kort förut utkomna arbete. Detta innehåller, utom en beskrifning af, hur de båda formerna bildas, en kritik af ofvan nämnda framställningssätt af syran (Erlenmeyer och Lipp: ur kanelsyra och hypoklorit) samt en förbättrad metod för densamma.

Den vattenfria syran har enligt dem två former, som smälta vid resp. 86° och 102—103°. De framställa: 1) 86°-syran ur den *kristallvattenhaltiga*: a) genom längre upphettning till 50° (flera veckor) eller 1/2 timma på vattenbad och b) genom torkning öfver konc. svafvelsyra; 2) 102—103° syran ur den *kristallvattenhaltiga* genom upprepade omkristallisering ur *torr* kloroform.

Deras kritik af det äldre framställningssättet går framför allt ut på följande. Då hypokloritlösningen framställes af klor och soda, blir den framställda syran ej ren, utan innehåller mera klor, än teorien fordrar. Detta synes dem bevisadt framför allt därigenom, att som biprodukt erhålles en olja — af Erlenmeyer jun.³ och andra⁴ förmodad vara den af teorien fordrade stereoisomeren — och att denna vid analys befanns innehålla 24 i stället för beräknade 18 % klor. Fränsedt att analysen på en odefinierad olja ej är särdeles bevisande, är deras kritik af annat skäl ej fullt berättigad. Nämnda olja bildas nämligen, som jag fann, vid den indunstning af reaktionsblandningen, som enligt Erlenmeyer och Lipp skall företagas. *Underlåter man att indunsta och extraherar direkt, erhålles blott kristallinisk syra.* I Rassow och Burmeisters förbättrade recept — användning af ren hypoklorit i fri-

¹ J. prakt. Chem. [2], 84, 473 (1914).

² Zeitschr. physik. Chem. 81, 372 (1912).

³ Berichte 39, 788 (1906).

⁴ Murray: Inaug. dissert. Leipzig 1903. Enligt Rassow och Burmeister.

görningstillståndet — är också nämnda indunstning utesluten. De erhöilo blott kristallinisk syra. Möjligt är ju alltid, att äfven den enligt äldre metoden framställda och *renade kristallinska* syran innehåller något mera klor, än teorien fordrar. I hvarje fall kunde något dylikt ej påvisas enligt här använda analysmetoder, och jag har ej ansett saken af någon betydelse för ifrågakommande spörsmål.

Då de af mig funna omvandlingsmetoderna i viss mån komplettera Rassow's och Burmeister's, anser jag mig här böra anföra dem enligt l. c.

Den öfver svafvelsyra från kristallvatten befriade syran hade smp. 94° och ekvivalentvikten 199,7 (beräknadt: 200,5).

Ann.: Afvikelsen från den af nämnda författare och J. STIEGLITZ¹ funna smältpunkten (86°) var ju betydande. En kontroll med senare framställt preparat angaf 1—2 grader lägre smältpunkt än ofvan funna, ej korrigerade, samt visade dessutom, att syran *sintrar* något under 90° . Dock kunde den hållas godtyckligt länge vid denna temperatur utan att smälta. Kanske få dessa förhållanden tydas så, att i vissa fall någon isomer är inblandad. I hvarje fall visa serierna här nedan, att det af mig använda preparatet varit praktiskt taget enhetligt. Dock torde dessa förhållanden förtjäna en ny och grundligare utredning.

Då den smälta substansen åter fick stelna och efter några timmar en ny smältpunktsbestämning gjordes, hade smältpunkten stigit till $103,3^{\circ}$. Afkyldes den nu återigen tämligen snabbt, smälte den efter kortare tid vid 94° eller också blott delvis vid denna temperatur, resten vid 103° . Sistnämnda modifikation synes därför vara den beständigare.

Den öfver svafvelsyra torkade syran (smp. 94°) löstes i kloroform, hvarpå ligroin tillsattes. Den snabbt affiltrerade fällningen pressades mellan filtrerpapper, hvarpå omedelbart smältpunkten bestämdes. En del smälte vid 94° , återstoden vid 103° . Efter ett dygn exsiccator var substansen homogen med smp. 103° .

De vid denna syra gjorda mätningarna äro något osäkra på grund af dess stora sönderdelningshastighet i alkalisk lösning. Då därjämte reaktionskoefficienternas variationer med koncentrationen blott uppgå till små belopp, kunde för mätningarnas beräkning ej de vanliga formlerna användas. I stället har jag sökt genomföra de kinetiska bestämningarna så, att *en* koncentration var gemensam för alla baserna.

a) *Försök med baryt* (Tab. 158—159).

TABELL 158.

$a = b = 0,004477$. $V = 163,55$ ccm.

t	x	c
1,5	0,00225	150
2	0,00249	139
3	0,00289	135
5	0,00336	134
		c = 140

TABELL 159.

$a = b = 0,008764$. $V = 83,55$ ccm.

t	x	c
1,5	0,00587	155
2	0,00628	144
4	0,00736	250
		c:a = 150

¹ Berichte, **22**, 3140 (1889).

² Murray angifver (l. c.) 88° som smältpunkt.

b) *Försök med kalk* (Tab. 160—161).

TABELL 160.

a = b = 0,04640. V = 156,98 ccm.

t	x	c
1,5	0,00231	142
3	0,00298	129
7	0,00377	134
		c = 135

TABELL 161.

a = b = 0,00963. V = 78,23 ccm.

t	x	c
1,5	0,00568	149
2,5	0,00742	139
4	0,00824	154
		c = 147

c) *Försök med kali* (Tab. 162—163).

TABELL 162.

a = b = 0,004408. V = 168,98 ccm.

t	x	c
1,5	0,00179	103
2,5	0,00232	100
5	0,00305	102
		c = 102

TABELL 163.

a = b = 0,01080. V = 68,98 ccm.

t	x	c
1,5	0,00668	100
2,5	0,00776	95
4,5	0,00879	90
		c = 95

d) *Försök med natron.*

TABELL 164.

a = b = 0,004554. V = 160,80 ccm.

t	x	c
1,5	0,00194	108
2,5	0,00254	111
4	0,00305	111
10,5	0,00387	118
		c = 112

Öfversiktstabell.

TABELL 165.

Bas	Baryt	Kalk	Kali	Natron
Konc.	0,00448	0,00468	0,00441	0,00455
c	140	135	102	112

Trots den stora skillnaden i sönderdelningshastighet mellan denna och närmast föregående syra äro förhållandena mellan de olika basernas verkan inbördes vid hvardera desamma: kalk och baryt verka lika och $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{4}$ starkare än kali och natron. (Då koefficienterna för kalk och baryt äro identiska, är det väl sannolikt, att detsamma gäller för kali och natron, och att natronvärdet följaktligen är behäftadt med något försöksfel.)

9. **Bestämning af affinitetskonstanter.**

Dessa bestämningar afsågo först och främst att för ett par syror lämna ett ett stöd för en viss uppfattning af deras konstitution. Afven i de fall, där tvifvel angående denna ej fanns, var ju kännedomen om affinitetskonstanten alltid värdefull ur rent systematisk synpunkt.

Mätningarna utfördes på känt sätt enligt KOHLRAUSCH-OSTWALD. Preparaten ha beskrifvits i det föregående. Vattnets spec. ledningsförmåga var ungefär $1,5 \cdot 10^{-6}$, för hvilken ej korrigerats. Brygga och reostat voro kalibrerade. Ledningsförmågan vid oändlig utspädning (μ_{∞}) har beräknats enligt Ostwalds regel: för resp. 12, 15 och 22 atomer ha användts värdena 376, 373 och 369¹.

Affinitetskonstanterna äro ej — som konstanter betraktade — fullständigt oklanderliga, utan aftaga nästan alla under mätningens gång. OSTWALD har² påpekat, att detta allmänt är fallet vid halogensubstituerade syror. Enligt honom ligger orsaken till detta fenomen däri, att sönderdelningar inträda vid elektroderna. VAN'T HOFF och L. REICHER³ anmärka, att det vid dessa syror därför är fördelaktigt att använda blanka elektroder. Här begagnade voro öfverdragna med platinasvart.

Då den skärpa, hvarmed affinitetskonstanterna kunna fastställas, genom detta förhållande väsentligt nersatts, har jag ansett mig kunna underlätta siffräkningarna genom att hämta värdena på a b och $\frac{x^2}{1-x}$ ur tabeller (Ostwald-Luther, sid. 475 och 482), i det den osäkerhet, som genom interpolationer därvid uppstår, kan försummas.

I följande tabeller är:

v = utspädning i mol pr liter.

μ = mol. ledningsförmåga (i reciproka ohm).

α = dissociationsgrad.

k = affinitetskonstant (K = 100 k).

a) α -Oxi- β -klorpropionsyra.

TABELL 166.

$\mu_{\infty} = 373$. T = 25.0

v	μ	α	k
16	39,87	0,1047	$7,65 \cdot 10^{-4}$
32	54,10	0,1489	7,56. >
64	73,49	0,1955	7,41. >
128	98,89	0,2630	7,33. >
256	130,9	0,3481	7,26. >
512	169,4	0,4505	7,21. >
1024	213,0	0,0665	7,23. >
(2048	257,9	0,6859	7,31. >)

K = 0,076

¹ Se Ostwald-Luther, Physiko-chem. Messungen, 3:dje appl. sid. 482.

² Zeitschr. physik. Chemie 2. 170 [1888].

³ Zeitschr. physik. Chemie 2. 731 [1888].

b) α -Oxi- β -klorismörsyra.

TABELL 167.

$$\mu_{\infty} = 373. \quad T = 25,^{\circ}\text{O}.$$

v	μ	α	k
16	40,44	0,1084	$8,24 \cdot 10^{-4}$
32	55,79	0,1496	8,23 . »
64	75,90	0,2035	8,13 . »
128	101,9	0,2732	8,02 . »
256	134,7	0,3611	7,97 . »
512	173,7	0,4657	7,93 . »
1024	216,9	0,5815	7,89 . »
2048	260,9	0,6995	7,95 . »

$$K = 0,0824.$$

c) α -Oxi- β -klorisasmörsyra.

TABELL 168.

$$\mu_{\infty} = 373. \quad T = 25,^{\circ}\text{O}.$$

v	μ	α	k
16	35,60	0,09544	$6,29 \cdot 10^{-4}$
32	49,42	0,1325	6,32 . »
64	67,71	0,1815	6,29 . »
128	91,57	0,2455	6,24 . »
256	121,9	0,3268	6,20 . »
512	158,7	0,4255	6,15 . »
1024	200,6	0,5378	6,11 . »
2048	244,3	0,6550	6,07 . »

$$K = 0,0630.$$

För den fjärde af de enbasiska syrorna med klor i β -ställning, α -oxi- β -klor fenylpropionsyra, kunde ledningsförmågan vid 25°O ej bestämmas. Den sönderdelas nämligen vid denna temperatur i vattenlösning tämligen hastigt. Vid en utspädning af $v = 200$ sjönk motståndet i elektrod-kärlet på 3 min. från 58 till 57 ohm.

Vid följande syra blef på grund af ett räknefel v icke något jämnt tal. I stället är här normaliteten (n) angifven.

d) α -Klor- β -oxismörsyra.

TABELL 169.

$$\mu_{\infty} = 373. \quad T = 25,^{\circ}\text{O}.$$

n	μ	α	k
0,024826	102,6	0,2751	$2,59 \cdot 10^{-3}$
0,012413	134,8	0,3614	2,54 . »
0,006206	173,2	0,4643	2,50 . »
0,003103	215,8	0,5786	2,47 . »
0,001552	258,8	0,6938	2,44 . »
0,000776	297,4	0,7973	2,43 . »

$$K = 0,26.$$

e) α -Klor- β -oxifenylpropionsyra.

TABELL 170.

$$\mu_{\infty} = 369. \quad T = 25,^{\circ}\text{O}.$$

v	μ	α	k
16	66,35	0,1798	$2,46 \cdot 10^{-3}$
32	90,80	0,2461	2,51 . »
64	120,6	0,3268	2,48 . »
128	156,5	0,4241	2,44 . »
256	196,5	0,5325	2,37 . »
512	239,3	0,6485	2,34 . »
1024	276,9	0,7504	2,20 . »

$$K = 0,248 \text{ (Medium af de första bestämningarne).}$$

f) Kloräpplesyra.

TABELL 171.

$$\mu_{\infty} = 373. \quad T = 25,^{\circ}\text{O}.$$

v	μ	α	k
16	90,01	0,2413	$4,80 \cdot 10^{-3}$
32	119,7	0,3209	4,74 . »
64	155,9	0,4180	4,69 . »
128	197,7	0,5300	4,67 . »
256	243,0	0,6515	4,76 . »
512	289,1	0,7751	5,22 . »
1024	333,3	0,8936	7,33 . »

$$K = 0,48$$

I Tab. 172 ha samtliga affinitetskonstanter sammanställts.

Sammanställning.

TABELL 172.

Tab.	Syra	K
166	α -Oxi- β -klorpropionsyra	0,076
167	» -smörsyra	0,0824
168	» -isosmörsyra	0,0630
169	α -Klor- β -oxismörsyra	0,26
170	» -fenylpropionsyra	0,248
171	Kloräpplesyra	0,48

Den första syrans konstitution är säkert bevisad genom dess syntes (oxidation af epiklorhydrin). En blick på de två följande syrornas affinitetskonstanter visar, att äfven dessa ha klore i β -ställning. (Den senares konstitution är ju för öfrigt också klarställd af dess syntes.) Slutligen torde de båda α -klor-derivatens konstitutioner ej heller vara tvifvel underkastade. Då för α -oxi- β -klorfenylpropionsyra affinitetskonstanten ej kunde bestämmas, måste man å annat håll söka någon hållpunkt för klargörandet af dess konstitution. En sådan ligger i dess syntes, som är analog med syntesen af α -klor- β -oxismörsyran, i det i båda fallen klorväte anlagras till en glycidysyra. Kanske är såsom en dylik hållpunkt också att anse dess förhållande i neutral lösning, i det denna kort efter neutraliseringen åter antar sur reaktion, antagligen under produktion af klorjoner och samtidig bildning af en β -lakton (se anmärkningen sid. 63!). Slutligen skulle den stora hastighet, hvarmed den sönderdelas af alkali, väl kunnat tillmätas en viss betydelse för dess konstitutionsbestämning, om ej i det föregående visats, att en klorhydrinsyra med klore i α - kan sönderdelas hastigare än en med klore i β -ställning.

I analogi därmed att n-smörsyran har större affinitetskonstant än propionsyran, är här den högre homologen (α -oxi- β -klorsmörsyran) också den starkaste. Isosmörsyrederivatet är svagare än motsvarande normala; möjligen är samma förhållande rådande mellan stamsubstanserna också. Dock synas mätningarna vid dessa senare ej fullt säkra ¹.

Ej utan intresse är tillämpningen af »Ostwalds faktorregel» på dessa affinitetskonstanter. Antaga vi med R. WEGSCHEIDER ² de här ifrågakommande substituenternas förhöjande verkan på affinitetskonstanten uttryckt genom följande faktorer: klor i α 90, i β 6,2; hydroxyl i α 8,4, i β 2,3, få vi (propionsyra: $K = 1,4 \cdot 10^{-3}$; n-smörsyra: $K = 1,5 \cdot 10^{-3}$) följande beräknade affinitetskonstanter:

Syra	K (ber.)	K (funn.)
α -Oxi- β -klorpropionsyra:	0,072	0,076
» » » -smörsyra:	0,078	0,082
α -Klor- β -oxismörsyra:	0,31	0,26

¹ Se H. LUNDÉN, »Affinitäts messungen an schwachen Säuren und Basen» (Samml. chem. und chem.-techn. Vorträge) sid. 95.

² Centr. bl. 1902 II 199.

I betraktande af att de beräknade K-värdena erhållits genom multiplikation med två faktorer, får öfverensstämmelsen mellan beräknade och funna affinitetskonstanter betraktas som god.

10. Klorhydrinsyrornas alkaliska sönderdelning.

(Sammanfattning.)

För de resultat af mera allmän karaktär, hvilka undersökningen af klorhydrinsyrorna lämnat, har i första kapitlet af denna afdelning (delvis redan i den inledande historiken) redogjorts. Dessa resultat berörde sammanhanget mellan syrnas konstitution och de kationkatalytiska fenomenen, och här må anses öfverflödigt att ånyo upprepa dem. Nedan har vikten lagts på den tabellariska sammanfattningen. I följande tabeller ha sålunda sammanförts dels hastighetskoefficienterna i 0,01-molar¹ lösning (reaktionsekvivalenta mängder) för kalk, baryt och natron (tab. 173), dels förhållandet mellan koefficienterna för kalk, resp. baryt till koefficienten för natron (f_1 och f_2 i tab. 174) och slutligen de enligt exponentialformeln exponenterna d (tab. 175).

	Kloräpplesyra.	α -Oxi- β -klorpropionsyra.	α -Oxi- β -klor-smörsyra.	α -Oxi- β -klor-iso smörsyra.	α -Oxi- β -klor-fenylpropionsyra.	α -Klor- β -oxi-smörsyra.	α -Klor- β -oxi-fenylpropionsyra.
--	----------------	--	--	--	--	--	--

TABELL 173.

Reaktionskoefficienten för kalk	38,5	1,42	11,4	12,8	c:a 360 ²	24,4	135 ³
» baryt	13,3	0,684	5,63	3,72	» 220 ²	23,3	140 ³
» natron	4,35	0,418	3,72	2,80	» 140 ²	17,3	112 ³

TABELL 174.

f_1	8,9	3,4	3,1	5,6	2,6	1,4	1,2
f_2	3,1	1,6	1,5	1,6	1,6	1,4	1,3

TABELL 175.

d (kalk)	c:a 0,1	0,270	0,322	0,397	0,4	0,1	Små
d (baryt)	0,341	0,228	0,233	0,250	0,2	0,2	
d (natron)	0,277	0,149	0,116	0,142	0,1	0,1	

¹ I afseende på syran.

² $T = 0,02$.

³ Molaritet: 0,045 c:a.

Enligt tab. 174 äro förhållandetalen f_2 för alla de enbasiska syrorna i det närmaste $1\frac{1}{2}$, medan värdena på f_1 visa stora variationer äfven mellan β -klorsyrorna inbördes. Jämföres tab. 174 med tab. 1, ser man också, att *nämnda förhållande f_2 , har värdet $1\frac{1}{2}$ i rundt tal för alla hittills undersökta syror.* Exponenten för baryt har vid β -klorsyrorna i de fall, där säker beräkning kunnat ske, ett värde mellan 0,23 och 0,25 och vid α -klorsyrorna något mindre värde; exponenterna för kalk växla i hög grad. Ett högt värde på exponenten för denna bas sammanfaller i *regel* med ett högt värde på f_1 . I hvarje fall utgör denna exponents olikhet vid α -klor- och β -klorsyrorna en karaktäristisk åtskillnad dem emellan. Den tvåbasiska syrans särställning är utan vidare tydlig. Möjligen skulle omvänt någon af dessa olikheter mellan skilda slag af syror kunna användas för konstitutionsbestämningar.

Rent *kinetiskt sedt* ger tab. 173 vid handen, att den alkaliska sönderdelningshastigheten starkt stiger med molekylvikten. Märkligt är, att α -klor- β -oxismörsyran går fortare sönder (ungefär dubbelt) än α -oxi- β -klorsmörsyran, medan vid de båda fenylsubstituerade syrorna förhållandet är omvänt: β -syran sönderdelas ojämförligt mycket hastigare. Man jämföre härmed den hastighet, hvarmed α -oxisyror bildas ur α -halogensyror och omättade syror ur β -halogensyror: β -halogenen reagerar alltid mångdubbelt fortare.

Det bör ej vara utan intresse att jämföra konstanterna i tab. 173 med de sönderdelningskoefficienter, som de indifferent klorhydrinerna föredde. I följande tabell ha därför dessa — extrapolerade till $t=0$ och i 0,01-molar lösning — sammanställts.

TABELL 176.

Etylenklorhydrin	$C_0 = 0,67$
Glycerin- α -monoklorhydrin	$\gg = 12$
» - α - α_1 -diklorhydrin	$\gg = 75$
» - α - β -»	$\gg = 0,50$
(Epiklorhydrin	$\gg = 0,03$)

Såsom Evans redan påpekat, stiger här sönderdelningshastigheten med molekylvikten. Härvid göra sig emellertid konstitutiva inflytanden starkt gällande (man jämföre de båda diklorhydrinerna). Genomsnittligt är konstanten för en indifferent klorhydrin större än för en af syrorna med samma molekylvikt.

Rättelse.

Å sid. 14 ändras i den sista formeln ($a - b$) till ($b - a$).

Resumé.

Fyra indifferent och sju klorhydriner med syrekaraktär undersöktes i afseende på sin sönderdelning i alkalisk lösning med olika baser.

Härvid visade det sig, att de förra i stort sedt förhöllo sig lika mot alla undersökta baser, och att blott i undantagsfall natron och baryt företedde någon olikhet i verkningsättet. Reaktionen var här — i motsats till hvad tidigare undersökningar gett vid handen — öfverallt i det närmaste af andra ordningen. Reaktionskoefficienterna aftaga emellertid under reaktionens lopp och äro därjämte större i utspädd än i koncentrerad lösning, med större variationer än t. ex. vid den alkaliska esterförtvålningen. Medelst kinetiska bestämningar, kombinerade med fraktionerade destillationer, visades, att handelns α -monoklorhydrin praktiskt taget ej kan fås fri från β -monoklorhydrin, men att däremot ren α -förening bildas ur epiklorhydrin och vatten. Kinetiskt bestämdes vidare i fyra olika fall sammansättningen af isomeriblandningar (glycerinklorhydriner), uppkomma genom addition af hypoklorit till omättade föreningar eller af klorväte till inre etrar, och voro resultaten härvid delvis i strid med äldre uppfattningar. Den alkaliskt-kinetiska metodens skärpa i jämförelse med andra metoder vid konstitutionsbestämningar på klorhydriner och föreningar af andra typer påpekades.

Vid syrorna kunde i allmänhet den alkaliska sönderdelningshastigheten representeras af vackra reaktionskoefficienter af andra ordningen, olika för olika baser och beroende af metalljonkoncentrationen på ett sätt, som kunde återges enligt tvenne af Holmberg uppställda formler, en exponential- och en lineär, hvarvid möjligen företräde måste gifvas åt den förra (empiriska). Det framgick, att den undersökta tvåbasiska syran intog en särställning i förhållande till de enbasiska. (En öfverblick öfver försöksmaterial från annat håll bekräftade detta resultat.) Därjämte läto de enbasiska inbördes dela sig i tvenne grupper med bestämda olikheter i sin alkaliska sönderdelning. Syrorna med klor i α -ställning företedde katalysfenomen i mindre utpräglad grad (kalk och baryt verkade här lika) än de, som hade klore i β -ställning. Baryt verkade vid alla de enbasiska syrorna i 0,01-molar lösning 1 $\frac{1}{2}$ gång starkare än natron, hvilket synes vara en fullt allmän regel.

Vid tvenne af syrorna upptäcktes dimorfi (se dock härom sid. 77), och för sex af dem bestämdes den elektriska ledningsförmågan. Slutligen äro en del rent preparativa undersökningar, företrädesvis vid syrorna, att anteckna.

